

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-20302

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月26日

(51) Int.Cl.¹

識別記号

P I

B 4 1 M 5/00

B 4 1 M 5/00

B

B 3 2 B 27/00

B 3 2 B 27/00

F

B 4 1 J 2/01

B 4 1 J 3/04

1 0 1 Y

D 2 1 H 27/00

D 2 1 H 5/00

Z

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 30 頁)

(21) 出願番号

特願平9-178286

(22) 出願日

平成9年(1997) 7月9日

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 加 健児

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 竹村 幸治

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 朝武 敬

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用シート

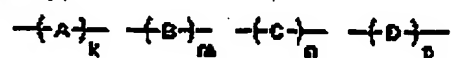
(57) 【要約】

【課題】 画質と耐水性、耐光性、耐湿性に優れたインクジェット記録用シートの提供。

【解決手段】 下記一般式〔I〕で表されるラテックスポリマーを少なくとも1種含有することを特徴とするインクジェット記録用シート。

【化1】

一般式〔I〕



(2)

特開平11-20302

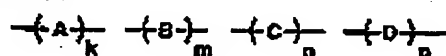
1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式〔I〕で表されるラテックスポリマーを少なくとも1種含有することを特徴とするインクジェット記録用シート。

【化1】

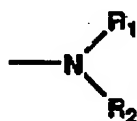
一般式 (I)



{ (一般式〔I〕において、(A)は第四級アンモニウム基を有する共重合可能なモノマーを重合したモノマー単位を表わし、(B)は下記一般式〔II〕、〔III〕、〔IV〕、および〔V〕で表わされる構造から選ばれる少なくとも一つの構造を含有する共重合可能なモノマーを重合したモノマー単位を表わす。)

【化2】

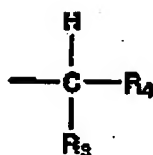
一般式 (II)



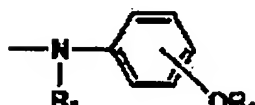
一般式 (III)



一般式 (IV)



一般式 (V)



2

したモノマー単位を表わし、(D)は(A)、(B)および(C)以外の共重合可能なモノマーを重合したモノマー単位を表わす。kは10～80モル%、mは10～30モル%、nは2～20モル%、pは10～80モル%を表わす。ただし、k+m+n+p=100モル%である。}

【請求項2】 支持体上の少なくとも一方の面にインク受容層を設けてなるインクジェット記録用シートであり、該受容層が前記一般式〔I〕で表されるラテックスポリマーを少なくとも1種含有するインク受容層を少なくとも1層有することを特徴とする請求項1に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項3】 前記一般式〔I〕で表されるラテックスポリマーを0.1～30g/m²含有することを特徴とする請求項1又は2に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項4】 前記インク受容層が多孔質層であることを特徴とする請求項2又は3に記載のインクジェット記録用シート。

20 【請求項5】 前記インク受容層において、前記一般式〔I〕で表されるラテックスポリマーを50wt%以上含有することを特徴とする請求項4に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項6】 前記インク受容層において、無機微粒子と前記一般式〔I〕で表されるラテックスポリマーを含有し、該無機微粒子と該ラテックスポリマーの総量の含有率が55wt%以上であることを特徴とする請求項4又は5に記載のインクジェット記録用シート。

30 【請求項7】 前記インク受容層が、前記一般式〔I〕で表されるラテックスポリマーと水溶性ポリマーを含有する非多孔質層であり、該インク受容層における該ラテックスポリマーの重量含有率が0.2～48wt%であることを特徴とする請求項1～3の何れか1項に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項8】 前記支持体が、ポリオレフィン被覆紙またはポリエステルフィルムであることを特徴とする請求項2～7の何れか1項に記載のインクジェット記録用シート。

【発明の詳細な説明】

40 【0001】

(3)

特開平11-20302

3

シートとしては、従来、通常の紙やインクジェット記録紙またはフィルムと称される支持体上にコート層或いはインク受容層を設け、インクのにじみや重なりを向上させ、高解像度を実現して来ている。

【0004】ところが、インクジェット記録方式はインクを直接吐出させ、画像を形成させるために水溶性インクを用いるケースが多く、耐水性や乾燥性耐湿性などいくつかの問題が生じている。中でも、耐水性、耐湿性への問題点は未だ解決されていないのが現状である。

【0005】インクジェット記録方式で使用されるインクのほとんどが、水溶性インクであり、画像形成後、十分乾いた状態でも水に濡れると一度定着された染料が再溶解し、ドットの形状や濃度を維持することができず、仕上がりとしての価値が下がってしまう。

【0006】さらに、湿度の高い条件では色のにじみが生じ、長期に渡る保存には全く適さないものであった。

【0007】つまり、今までのインクジェット記録用シートは印刷物や電子写真方式のコピーに比べ、その取り扱い環境や用途に制限があった。例えば、大判用プリンターでポスターなどを作成する場合は、人が触れない場所や雨の掛からない場所に置いたり、保管や持ち運ぶ場合は、ファイルに挟んだり、袋に入れるなど十分な配慮が必要であった。

【0008】これらの問題を改善するために、インクからのアプローチとしては顔料を用いる検討がなされているが、ノズルへの目詰まりの問題や分散技術などの課題も多く、現時点では染料タイプが主流である。

【0009】また、記録用シートからのアプローチとしては、特に業務用分野では印字後ラミネート加工を施す等の工夫がなされているが、作業工数の増加やコスト高となるため、ユーザーにとって好ましいものではなかった。

【0010】以上のようなことから、印字後の取り扱い性に優れたシートの要求が望まれていた。

【0011】耐水性、耐湿性を解決する手段としては以前から様々な検討がなされてきた。例えば、特開昭57-64591号には、耐水化剤を含有させて、耐水性を向上させる記載があるが、耐光性を著しく劣化させることが判った。

【0012】また、特開昭61-58788号に記載さ

4

は、画質と耐水性、耐光性、耐湿性に優れたインクジェット記録用シートを提供することにある。

【0016】上記以外の本発明における課題及び効果は以下の明細文の中で自ら明らかとなる。

【0017】

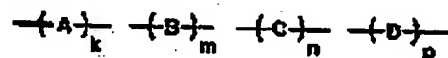
【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は以下の構成により達成される。

【0018】1. 下記一般式〔I〕で表されるラテックスポリマーを少なくとも1種含有することを特徴とするインクジェット記録用シート。

【0019】

〔化3〕

一般式〔I〕

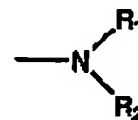


【0020】〔一般式〔I〕において、(A)は第四級アンモニウム基を有する共重合可能なモノマーを重合したモノマー単位を表わし、(B)は下記一般式〔I〕、〔III〕、〔IV〕、および〔V〕で表わされる構造から選ばれる少なくとも一つの構造を含有する共重合可能なモノマーを重合したモノマー単位を表わす。〕

【0021】

〔化4〕

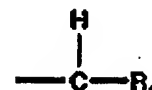
一般式〔II〕



一般式〔III〕



一般式〔IV〕



(4)

特開平11-20302

5

脂肪族基を表わし、一般式〔II〕においてZは $=C-N$
 $=C-$ と共同して五員または六員環を形成するのに必要
 な非金属原子群を表わす。一般式〔IV〕においてR₂お
 よびR₃は芳香族基、ハロゲン原子、シアノ基、オキシ
 カルボニル基を表わす。一般式〔V〕においてR₁は水
 素原子および脂肪族基を表わし、R₂は脂肪族基を表わ
 す。）

一般式〔I〕において(C)は少なくとも二個のエチレ
 ン状不飽和結合基を有する共重合可能なモノマーを重合
 したモノマー単位を表わし、(D)は(A)、(B)お
 よび(C)以外の共重合可能なモノマーを重合したモノ
 マー単位を表わす。

【0023】kは10～80モル％、mは10～30モ
 ル％、nは2～20モル％、pは10～80モル％を表
 わす。ただし、 $k+m+n+p=100$ モル％であ
 る。）

2. 支持体上の少なくとも一方の面にインク受容層を設
 けてなるインクジェット記録用シートであり、該受容層
 が前記一般式〔I〕で表されるラテックスポリマーを少
 なくとも1種含有するインク受容層を少なくとも1層有
 することを特徴とする前記1に記載のインクジェット記
 録用シート。

【0024】3. 前記一般式〔I〕で表されるラテック
 スポリマーを0.1～30g/m²含有することを特徴
 とする前記1又は2に記載のインクジェット記録用シ
 ート。

【0025】4. 前記インク受容層が多孔質層であるこ
 とを特徴とする前記2又は3に記載のインクジェット記
 録用シート。

【0026】5. 前記インク受容層において、前記一般
 式〔I〕で表されるラテックスポリマーを50wt％以
 上含有することを特徴とする前記4に記載のインクジェ
 ット記録用シート。

【0027】6. 前記インク受容層において、無機顔料
 と前記一般式〔I〕で表されるラテックスポリマーを含
 有し、該無機顔料と該ラテックスポリマーの総量の含有
 率が55wt％以上であることを特徴とする前記4又は
 5に記載のインクジェット記録用シート。

【0028】7. 前記インク受容層が、前記一般式
 〔I〕で表されるラテックスポリマーと水溶性ポリマー

5

該ラテックスポリマーの重量含有率が0.2～48wt
 ％であることを特徴とする前記1～3の何れか1項に記
 載のインクジェット記録用シート。

【0029】8. 前記支持体が、ポリオレフィン被覆紙
 またはポリエステルフィルムであることを特徴とする前
 記2～7の何れか1項に記載のインクジェット記録用シ
 ート。

【0030】以下本発明を詳細に説明する。

【0031】本発明のラテックスポリマーは、前記一般
 式〔I〕で表わされる単位を有するものである。

【0032】一般式〔I〕において(A)は第四級アン
 モニウム基を有する共重合可能なモノマーを重合したモ
 ノマー単位を表わし、1種類であっても良いし、2種以
 上の異なるモノマー単位を含んでいても良く、(B)は
 前記一般式〔II〕、〔III〕、〔IV〕および〔V〕で表
 わされる構造から選ばれた少なくとも一つの構造を含有
 する共重合可能なモノマーを重合したモノマー単位を表
 わす。(一般式〔II〕においてR₂およびR₃は脂肪族基
 を表わし、一般式〔III〕においてZは $=C-N=C-$
 と共同して五員または六員環を形成するのに必要な非金
 属原子群を表わす。一般式〔IV〕においてR₂およびR₃
 は芳香族基、ハロゲン原子、シアノ基、オキシカルボ
 ニル基を表わす。一般式〔V〕においてR₁は水素原子、
 脂肪族基を表わし、R₂は脂肪族基を表わす。)

上記一般式〔I〕において(C)は少なくとも二個のエ
 チレン状不飽和結合基を有する共重合可能なモノマーを
 重合したモノマー単位を表わす。

【0033】一般式〔I〕において、(D)は(A)、
 (B)および(C)以外の共重合可能なモノマーを重合
 したモノマー単位を表わし、1種または2種以上の異な
 るモノマー単位であっても良い。

【0034】kは10～80モル％、mは10～30モ
 ル％、nは2～10モル％、pは10～80モル％を表
 わす。

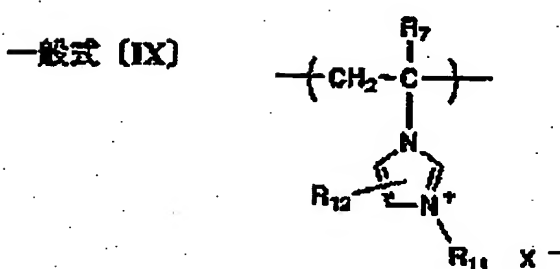
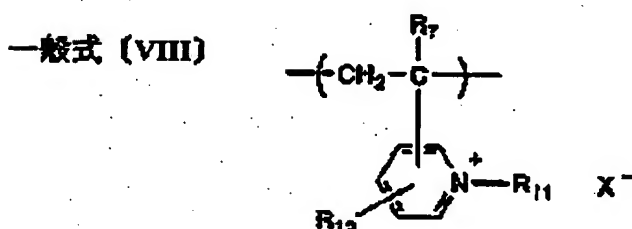
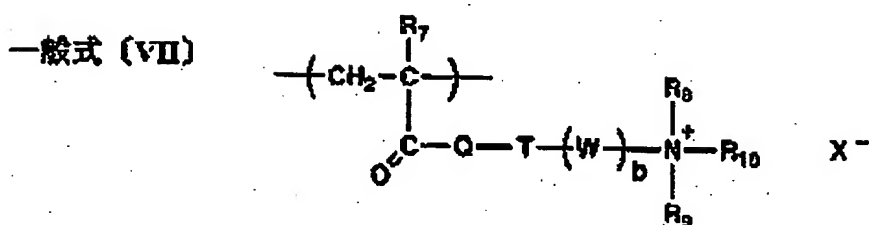
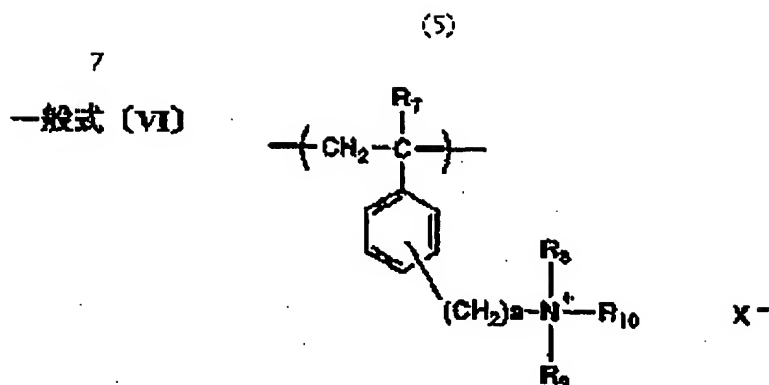
【0035】上記一般式〔I〕で表わされるラテックス
 ポリマーのうち、好ましくは以下に述べるものである。

【0036】上記一般式〔I〕において、(A)は以下
 の一般式〔VI〕、〔VII〕、〔VIII〕及び〔IX〕で表わ
 されるモノマー単位が好ましい。

【0037】

特開平 11-20302

8



【0038】上記一般式 (VI)、(VII)、(VIII) 及び (IX) において、 R_7 は水素原子または炭素原子数 1 ～ 4 の脂肪族基（例えばメチル基、エチル基、 n -ブチル基等）を表わす。 R_8 としては水素原子またはメチル基が好ましい。

【0039】上記一般式 (VI)、(VII)、(VIII) 及び (IX) において、 R_9 、 R_{10} 、および R_{11} は炭素原子数 1 ～ 10 の脂肪族基（例えばメチル基、エチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基等）を表わす。これら R_9 、 R_{10} 、および R_{11} は

（例えばメタンスルホン酸イオン、 p -トルエンスルホン酸イオン等）、酢酸イオン等が挙げられる。これらの中でハロゲンイオン及びアルキル硫酸イオンが特に好ましい。

【0041】上記一般式 (VI) において、 a は 1 ～ 4 の整数を表わす。

【0042】上記一般式 (VII) において、 Q は酸素原子または窒素原子を表わす。 T 及び W は二価の連結基を表わす。例えばエチレン基、1,4-シクロヘキシレン

(5)

特開平11-20302

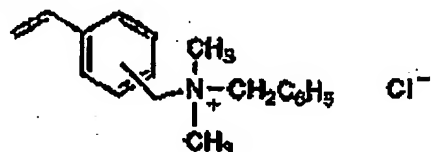
15

【0044】前記一般式〔1〕において、(A)で表されるモノマー単位に導かれるモノマーの例を以下に示す。

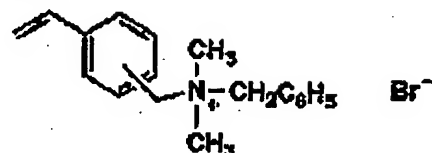
*【0045】
〔化6〕

*

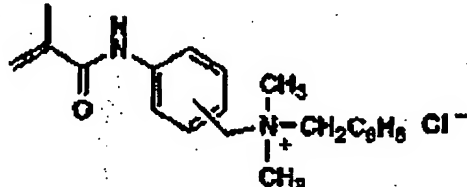
(A-1)



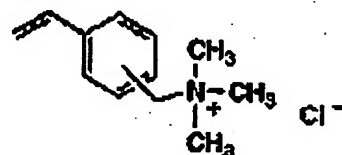
(A-2)



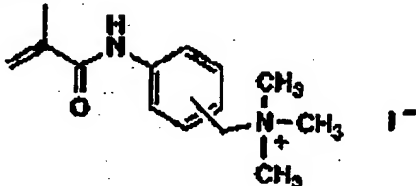
(A-3)



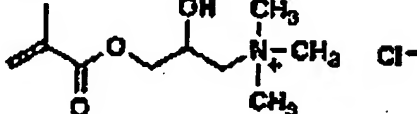
(A-4)



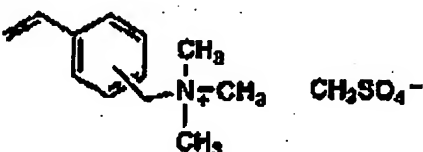
(A-5)



(A-6)



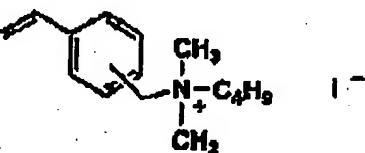
(A-7)



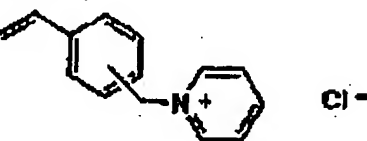
(A-8)



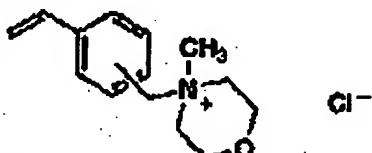
(A-9)



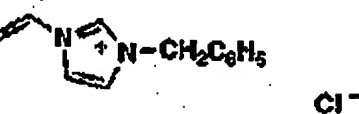
(A-10)



(A-11)



(A-12)



(A-13)

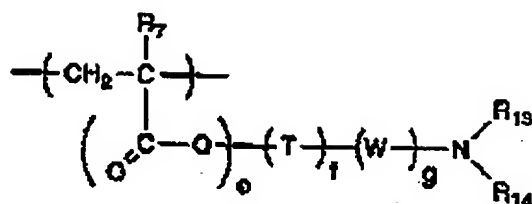


(7)

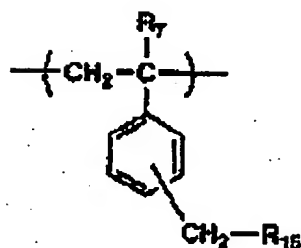
特開平11-20302

12

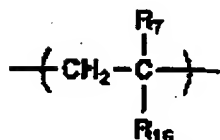
11
一般式 (X)



一般式 (XI)



一般式 (XII)



【0048】上記一般式 (X)、(XI) 及び (XII) において、 R_7 は水素原子または炭素原子数 1~4 の脂肪族基（例えばメチル基、エチル基、 n -ブチル基等）を表わす。 R_{15} としては水素原子またはメチル基が好ましい。

【0049】上記一般式 (X) において Q は酸素原子または窒素原子を表わす。 T および W は二価の連結基を表わし、例えばエチレン基、1,4-シクロヘキシンレン基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ 、フェニレン基等を表わす。 e 、 f 、および g はそれぞれ 0 または 1 を表わす。

【0050】上記一般式 (XI) において R_{15} はハロゲン

原子（例えば塩素原子等）、芳香族基（例えばフェニル基等）、アリールオキシ基（例えばフェノキシ基等）、ヒドロキシ基等を表わす。

【0051】上記一般式 (XII) において R_{16} は 2-ピリジル基、4-ピリジル基、1-イミダゾリル基等を表わす。

【0052】上記一般式 (I) において、(B) で表されるモノマー単位に導かれるモノマーの例を以下に示す。

【0053】

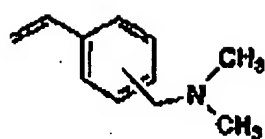
【化8】

(8)

特開平 11-20302

14

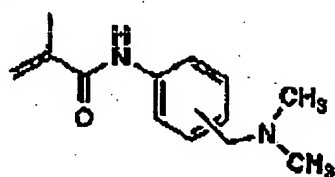
(B-1) 13



(B-2)



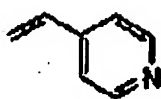
(B-3)



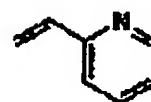
(B-4)



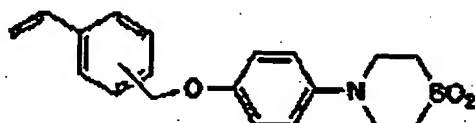
(B-5)



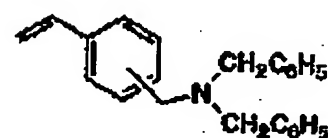
(B-6)



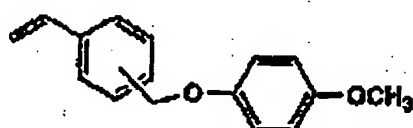
(B-7)



(B-8)



(B-9)

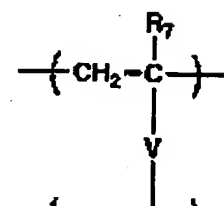


(B-10)



【0054】上記一般式【I】において、(C)で表されるモノマー単位に導かれるモノマーとしては例えばジビニルベンゼン、エチレングリコールメタクリレート、エチレングリコールアクリレート、ヒドロキノンメタクリレート、ヒドロキノンアクリレート、エチレンジメタクリルアミド、エチレンジアクリルアミド等が挙げられ 46

一般式【XIII】



15

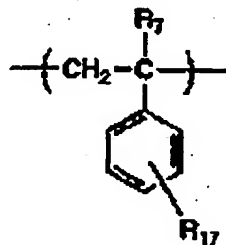
れるモノマー単位に導かれるモノマーとしては例えばスチレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルナフタレン、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、 γ -ブチルアクリルアミド、 γ -ブチルメタクリルアミド等が挙げられる。

【0059】前記一般式〔I〕において、(D)は以下の一級式〔XIV〕で表わされるモノマー単位が好ましい。

【0060】

【化10】

一般式〔XIV〕



【0061】上記一般式〔XIV〕において、 R_7 は水素原子または炭素原子数1～4の脂肪族基（例えばメチル基、エチル基、 n -ブチル基等）を表わす。 R_7 としては水素原子またはメチル基が好ましい。また R_{17} は水素原子または炭素原子数1～6の脂肪族基（例えばメチル基、エチル基、 γ -ペンチル基等）を表わす。 R_{17} とし

(9)

特開平11-20302

16

ては水素原子またはメチル基が特に好ましい。

【0062】本発明におけるインク受容層におけるラテックスポリマーの含有量としては、好ましくは0.1～30 g/m²、より好ましくは0.3～10 g/m²、とりわけ好ましくは0.5～5 g/m²である。

【0063】インクジェット記録用シートはインクの吸収機能によって、主として、プリント時にインク受容層自身がインクを吸収しながら膨潤する作用を主として利用している膨潤型と、インク受容層自身にあらかじめ多孔質層などのように空孔、空隙が形成されており、プリント時にインクがその空間に入る作用を主として利用する空隙型に大別される。

【0064】本発明において、インク受容層における、本発明のラテックスポリマーの含有率は0.2～48 wt%が好ましく、より好ましくは1.0～33 wt%、特に好ましくは2.5～16 wt%である。

【0065】但し、インク受容層におけるラテックスポリマーの含有率が50 wt%以上となると空隙層を形成しやすくなり、70～99 wt%、特に85～95 wt%の時に特に乾燥性が著しく向上し好ましい。

【0066】本発明のラテックスポリマーの具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、例示したポリマーはそれぞれ下記の繰り返し単位を下記の割合で含む。

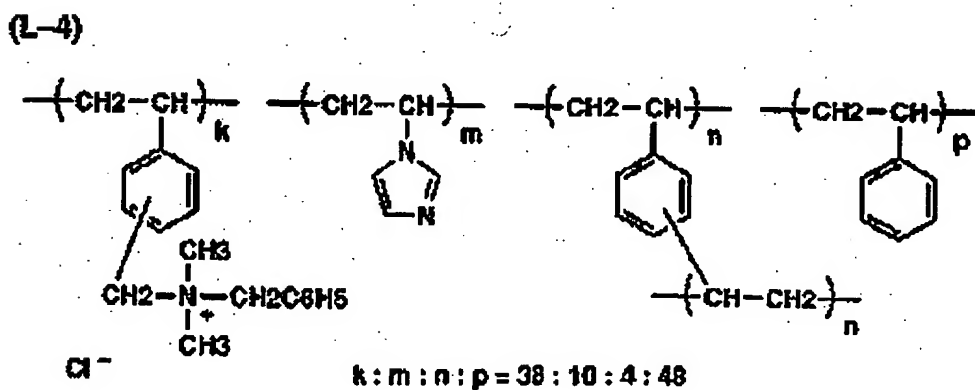
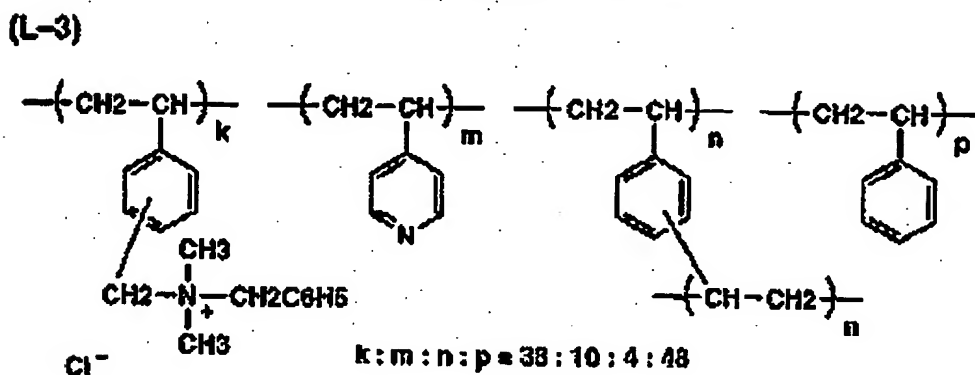
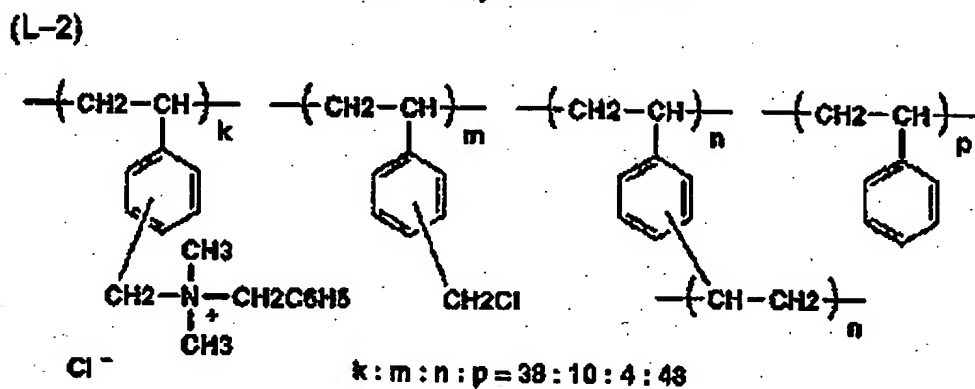
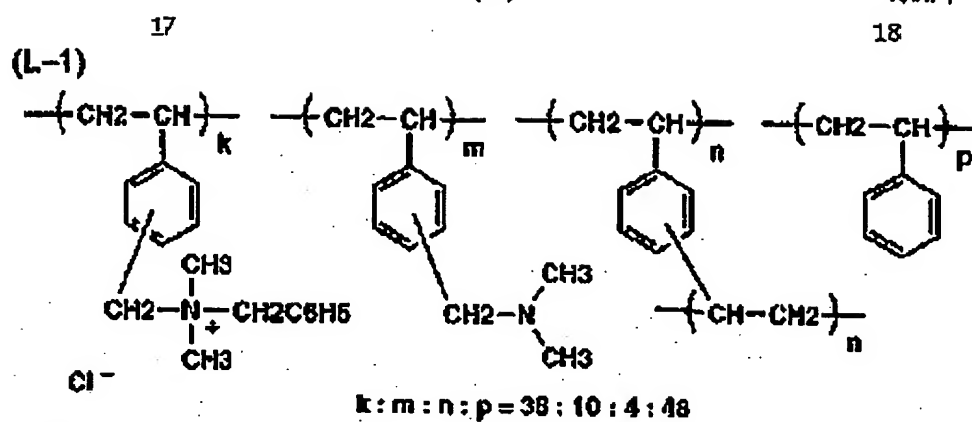
【0067】

【化11】

(10)

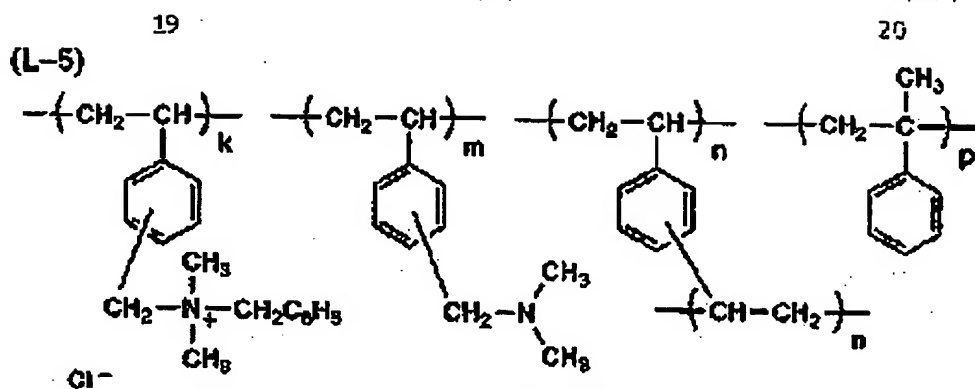
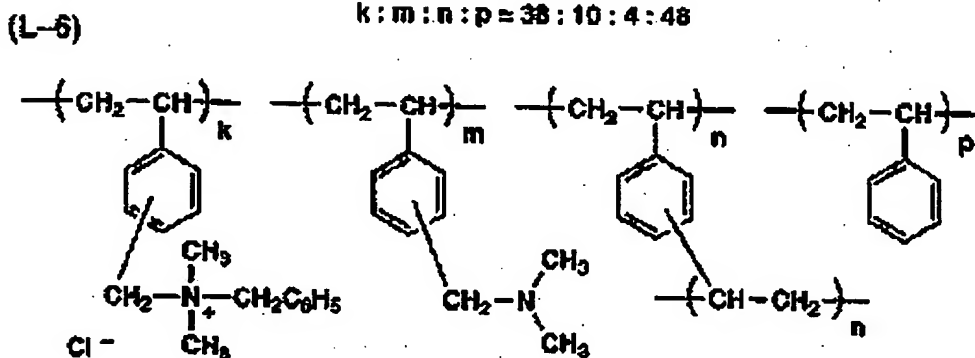
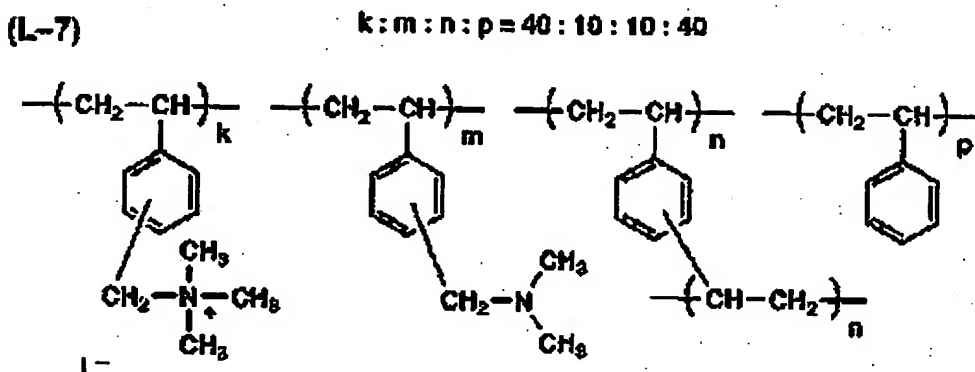
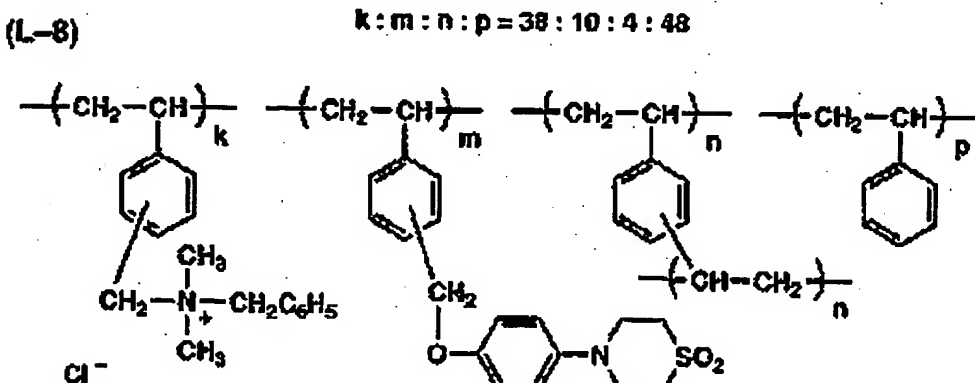
特開平 11-20302

18



(11)

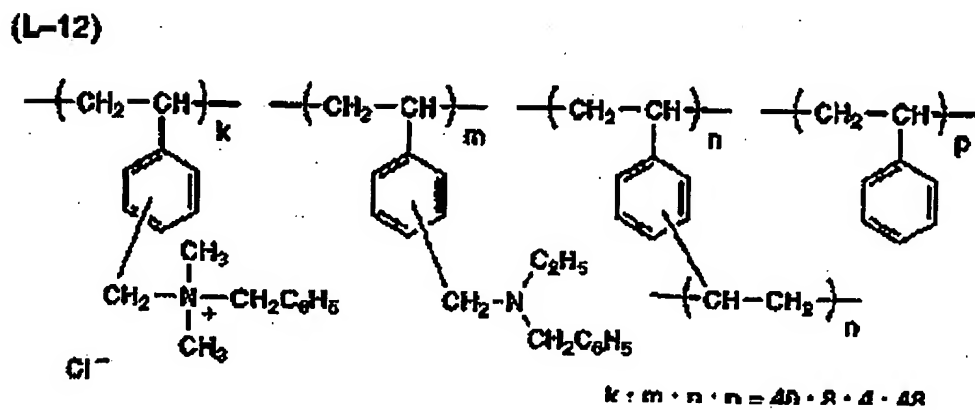
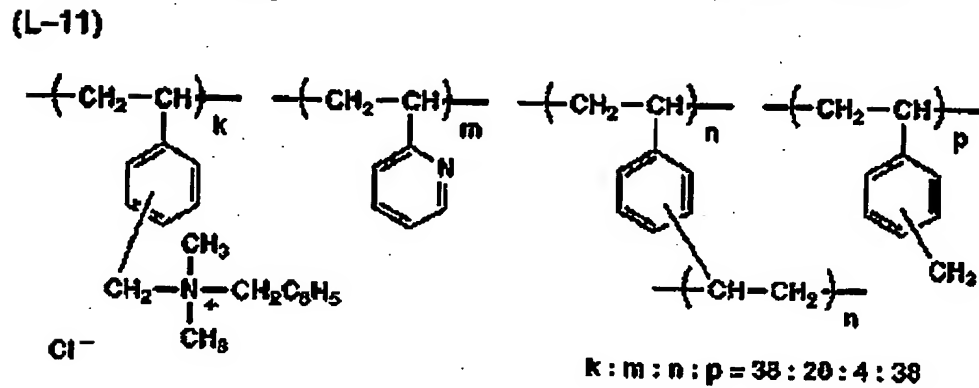
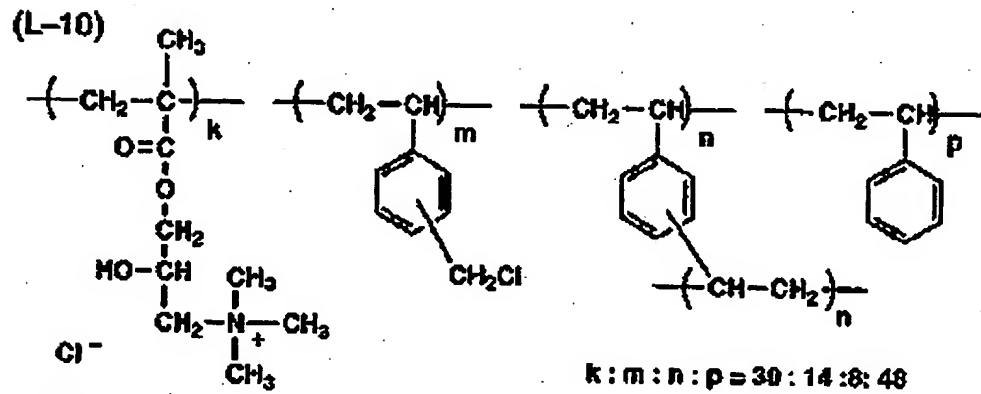
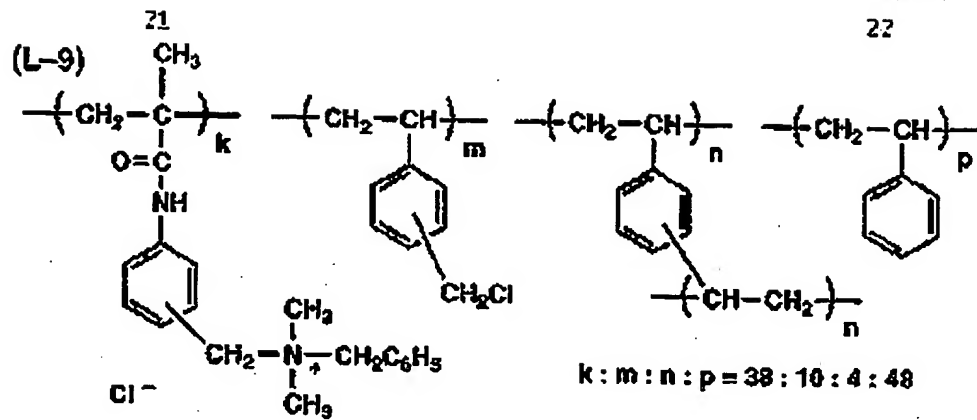
特開平 11-20302

 $k:m:n:p=38:10:4:48$  $k:m:n:p=40:10:10:40$  $k:m:n:p=38:10:4:48$  $k:m:n:p=38:10:4:48$

(12)

特開平11-20302

22



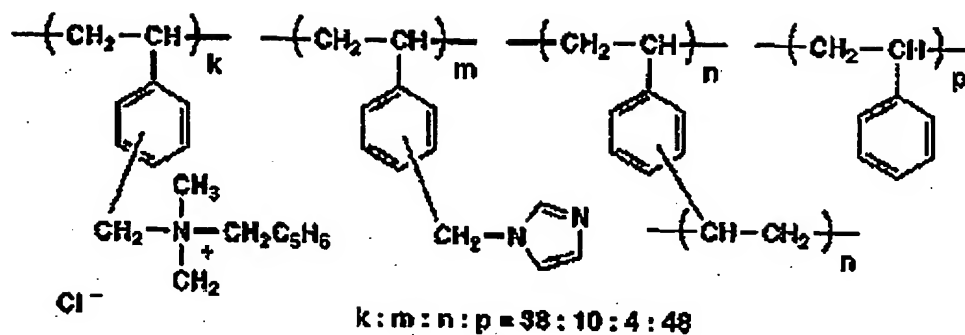
(13)

特開平 11-20302

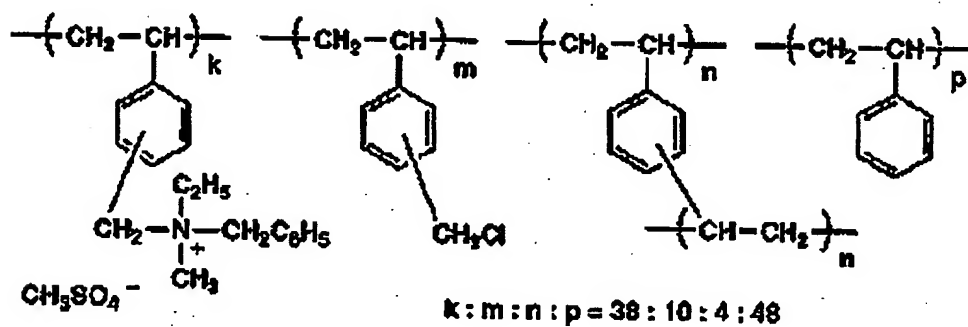
24

23

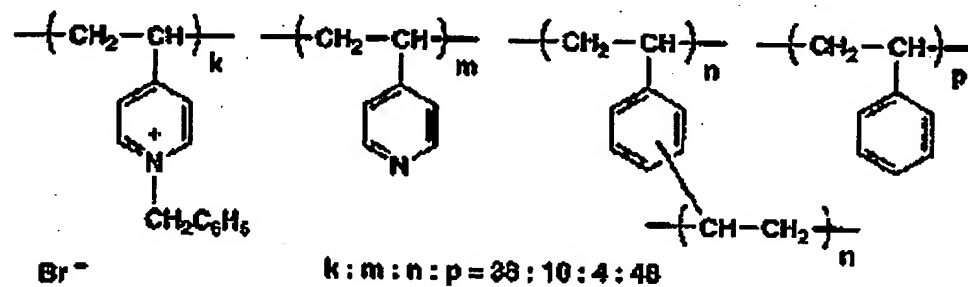
(L-13)



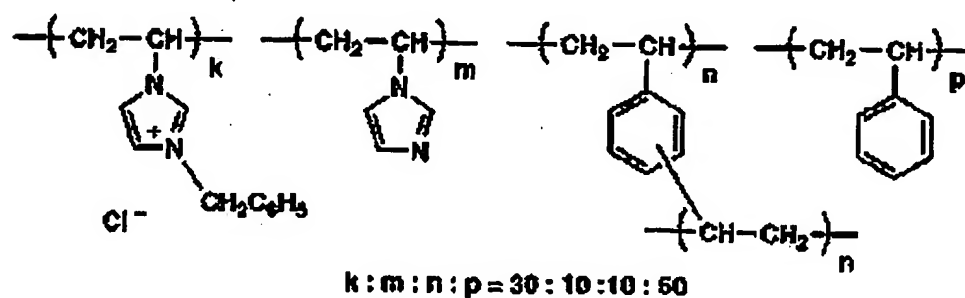
(L-14)



(L-15)



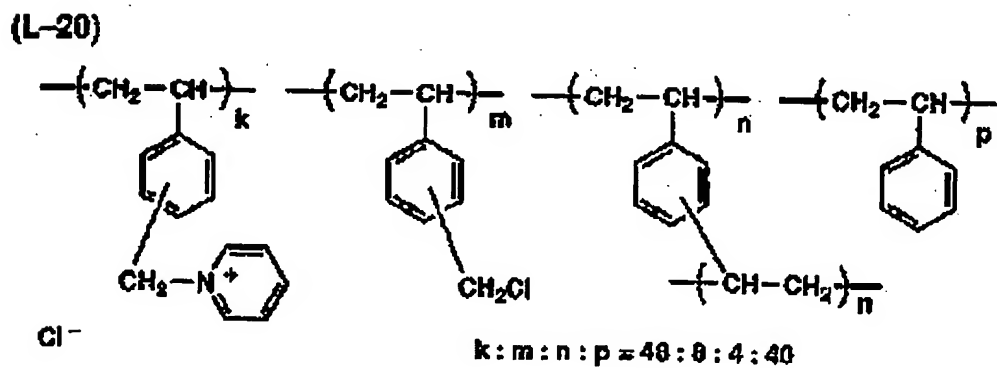
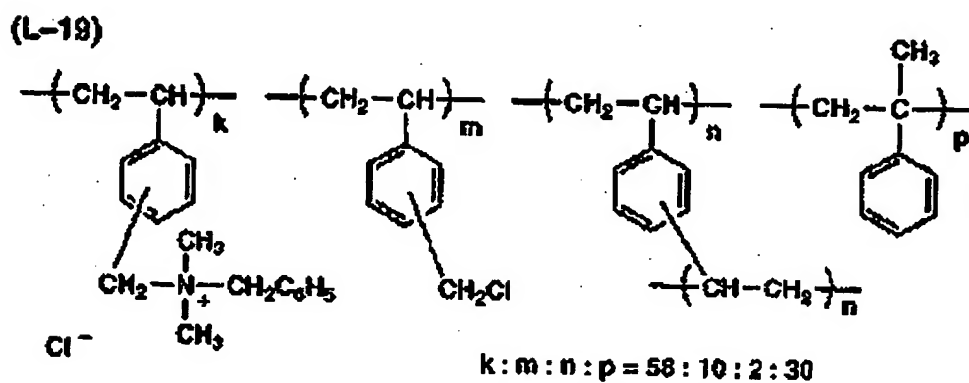
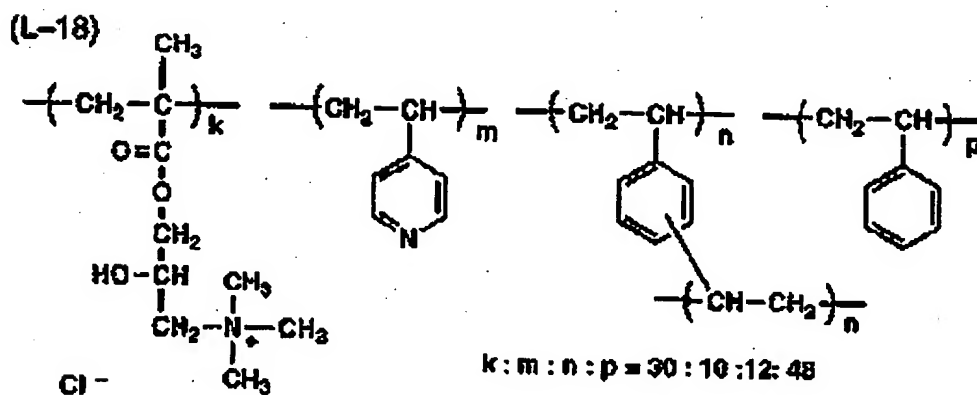
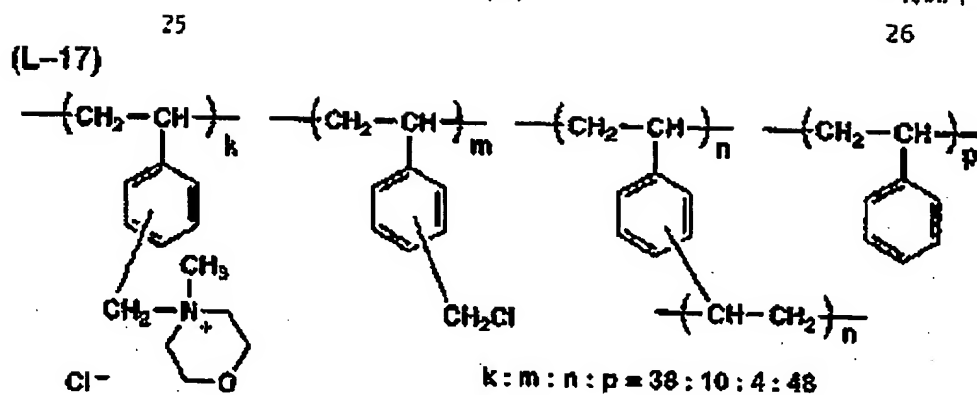
(L-16)



(14)

特開平 11-20302

26



(15)

特開平11-20302

27

28

1で三回洗浄した後、2規定の塩酸を500ml加えて水層を分離する。

【0075】得られた水層に氷水中で冷却しながら、2規定の水酸化ナトリウム水溶液550mlを加え中和する。これに酢酸エチルを150ml加え、有機物を抽出する。同じ抽出操作をさらに三回繰り返し、得られた有機層を水500mlで二回洗浄。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下溶媒を除去して目的とする中間体アミノモノマーを黄色結状物として得る。収量97.5g。

【0076】(2) 中間体ポリマーの合成

1Lのセパラブルフラスコに脱気水250ml、界面活性剤(商品名「トックスH-45」)8.1mlをとり、これに前記(1)で合成した中間体アミノモノマー(15.5g)、スチレン(10.0g)、ジビニルベンゼン(1.6g;純度65%で換算)を加える(モル比で48:48:4)。

【0077】窒素気流下、室温で30分間攪拌し(毎分450回転)、乳化させた。乳化後、脱気水25mlに溶解したアゾビスシアノ吉草酸(ACVA)0.63gと水酸化カリウム1.2gを滴下し、さらに70℃の油浴中で窒素気流下5時間加熱攪拌し重合させた(毎分450回転)。反応後室温まで放冷し、固形分を濾紙を通して除去した。その後純水で320mlに仕上げ、目的とする中間体ポリマーをラテックスポリマーとして得た。

【0078】(3) 例示ポリマー(L-1)の合成

(2)で合成した中間体ポリマー100mlを500mlのナス型フラスコに取り、アセトニトリル30mlを強く攪拌しながら約30分かけて滴下する。次に塩化ベンジル3.0gを加え、室温で30分間攪拌した後、60℃の温水浴中で6時間反応させた。

【0079】反応終了後、室温まで放冷し1-ヘキサノールを1ml加えた。さらに減圧下、溶媒を約40ml溜去させ、最終的に純水で100mlに仕上げて目的とする例示ポリマー(L-1)をラテックスポリマーとして得た。

【0080】本発明のラテックスポリマーの分子量は10,000~200万が好ましく、特に好ましくは100,000~1,000,000である。

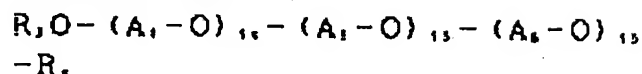
220750号、同61-143177号、同61-235182号、同61-235183号、同61-237681号、同61-261089号参照)、ポリアクリルアミド、ポリジメチルアクリルアミド、ポリジメチルアミノアクリレート、ポリアクリル酸ソーダ、アクリル酸メタクリル酸共重合体塩、ポリメタクリル酸ソーダ、アクリル酸ビニルアルコール共重合体塩等のアクリル基を含むポリマー(特開昭60-168651号、同62-9988号等に記載)、ゼラチン、澱粉、酸化澱粉、カルボキシル澱粉、ジアルデヒド澱粉、カチオン化澱粉、デキストリン、アルギン酸ソーダ、アラビアゴム、カゼイン、プルラン、デキストラン、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等の天然高分子材料またはその誘導体(特開昭59-174382号、同60-262685号、同61-143177号、同61-181679号、同61-193879号、同61-287782号等に記載)、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリビニルエーテル、ポリグリセリン、マレイン酸アルキルビニルエーテル共重合体、マレイン酸-N-ビニルピロール共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエチレンイミン等の合成ポリマー(特開昭61-32787号、同61-237680号、同61-277483号等に記載)等を挙げることができる。これらのポリマーのうちゼラチン、ポリビニルピロリドン類、ポリビニルアルコール類、ポリアルキレンオキサイド類である。

【0084】本発明に好ましく用いられるゼラチンとしては、動物のコラーゲンを原料としたゼラチンであれば何れでも使用できるが、豚皮、牛皮、牛骨を原料としたコラーゲンを原料としたゼラチンがより好ましい。更にゼラチンの種類としては特に制限はないが、石灰処理ゼラチン、酸処理ゼラチン、誘導体ゼラチン(例えば特公昭38-4854号、同39-5514号、同40-12237号、同42-26345号、米国特許2,525,753号、同2,594,293号、同2,614,928号、同2,763,639号、同3,118,766号、同3,132,945号、同3,186,846号、同3,312,553号、英国特許861,414号、同103,189号等に記載の誘導体ゼ

29

で示される化合物等が挙げられる。

【0087】一般式【P】



一般式【P】において、 A_1 、 A_2 、 A_3 はそれぞれ置換、無置換の直鎖または分岐のアルキレン基を表すが、すべてが同一となることはない。 R_1 、 R_2 はそれぞれ同一であっても異なっても良く、水素原子、それぞれ置換又は無置換のアルキル基、アリール基、アシル基を表す。

【0088】それぞれの置換基としては、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホニル基、アルコキシ基、カルバモイル基、スルファモイル基があげられる。好ましく用いられるものとしては、 R_1 、 R_2 が水素原子であり、 A_1 、 A_2 、 A_3 がそれぞれ無置換のものである。また最も好ましいものとしては、 A_1 、 A_2 、 A_3 が $-CH_2CH_2-$ 又は $-CH(CH_3)-CH_2-$ である。

【0089】 j_4 、 j_5 、 j_6 は、それぞれ0または1～500の整数を表す。ただし、 $j_4 + j_5 + j_6 \geq 5$ である。

【0090】ポリアルキレンオキサイド類で好ましいものとしてはポリエチレンオキサイド類であり、平均分子量が10,000～500,000の範囲にあるものが好ましく、特に好ましくはポリエチレングリコール（PEGと称することもある）で、平均分子量が50,000～300,000の範囲のものである。

【0091】上記ポリアルキレンオキサイド類の平均分子量は水酸基価により算出した分子量である。

【0092】上記ポリビニルピロリドン類としては、分子量10万以上が好ましく、特に好ましくは20～40万である。上記ポリビニルアルコール類としては、重合度が300～5,000が好ましく、特に好ましくは500～4,000である。

(15)

特開平11-20302

30

【0093】本発明のラテックスポリマーの他に、カチオン性の水溶性ポリマーを併用すると耐水性のさらなる向上の効果の点から好ましい。

【0094】本発明で好ましく用いられるカチオン性の水溶性ポリマーは、水溶性で水溶液中でポリマー主体がカチオン性を示すものを言い、典型的なものとしては、特開昭61-61887号、同61-63477号、特開平5-104848号、同5-124329号公報等に記載されている、1級、2級、3級アミノ基、4級アンモニウム塩を含有するポリマーが挙げられる。このような水溶性のカチオン性ポリマーであればいかなるものでも用いることができ、その種類は特に限定されないが、本発明においてより好ましく用いられるカチオン性の水溶性ポリマーとしては以下のようなものが例示される。

【0095】a) ポリアリルアミン類

b) ジシアンジアミド系縮合物

c) ポリエチレンイミン類

d) カチオン変性PVA

e) カチオン変性PVP

f) エピクロルヒドリン誘導体

g) アミノ基置換ナイロン

h) 下記一般式【1】で表されるモノマー単位から誘導される構成単位を含有するポリマー

i) 下記一般式【2】で表されるモノマー単位から誘導される構成単位を含有するポリマー

j) 下記一般式【3】で表されるモノマー単位から誘導される構成単位を含有するポリマー

k) 下記一般式【4】で表されるモノマー単位から誘導される構成単位を含有するポリマー

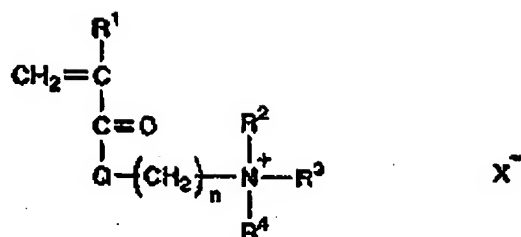
【0096】

【化16】

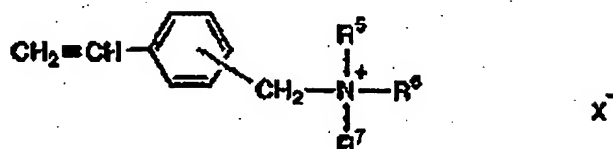
(17)

特開平11-20302

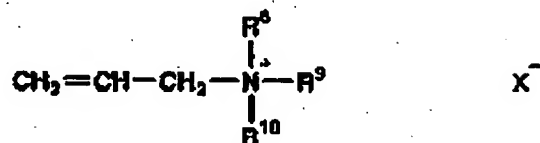
32

31
一般式 (1)

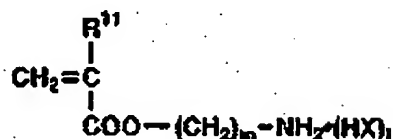
一般式 (2)



一般式 (3)



一般式 (4)



【0097】一般式(1)～(4)において、 R^1 、 R^{11} は水素原子又は置換又は無置換の低級アルキル基を表し、 Q は酸素原子又は $-\text{NH}-$ を表す。 $\text{R}^2 \sim \text{R}^{10}$ は各々置換又は無置換の低級アルキル基を表し、同じであっても異なってもよい。 X^- はハロゲンイオン、スルホン酸アニオン、アルキルスルホン酸アニオン、酢酸アニオン又はアルキルカルボン酸アニオンを表す。 n は2又は3を表す。 X はハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子等)。

【0098】 $\text{R}^2 \sim \text{R}^{11}$ で表される低級アルキル基として、好ましくはメチル基又はエチル基である。 m は1又は2であり、1は0又は1である。

米国特許3,635,718号記載の如き反応性のオレフィンをもつ化合物、米国特許2,732,316号記載のN-メチロール化合物、米国特許3,103,437号記載の如きイソシアナート類、米国特許3,017,280号、同2,983,611号記載の如きアジリジン化合物類、米国特許3,100,704号記載の如きカルボジイミド系化合物類、米国特許3,091,537号記載の如きエポキシ化合物、ムコクロル酸の如きハロゲンカルボキシアルデヒド類、ジヒドロキシジオキサンの如きジオキサン誘導体等の有機架橋剤、クロム明ばん、カリ明ばん、硫酸ジルコニウム、ほう酸類又はその塩等無機架橋剤等があり、これらを1種または2種

33

示し、具体的にはオルトほう酸、二ほう酸、メタほう酸、四ほう酸、五ほう酸、および八ほう酸およびそれらの塩が含まれる。

【0103】上記硬膜剤の使用量は親水性バインダーの種類、硬膜剤の種類、無機微粒子の種類や親水性バインダーに対する比率等により変化するが、概ね親水性バインダー1g当たり1～200mg、好ましくは5～100mgである。

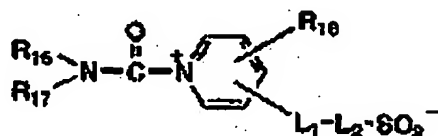
【0104】本発明においては、上記架橋剤の中でトリアジン系化合物及び／又はカルバモイルピリジニウム系化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物がより好ましく、特に好ましいのは該カルバモイルピリジニウム系化合物である下記一般式〔H〕で表される化合物である。該一般式〔H〕で表される化合物を用いることにより本発明の効果を良好に奏するだけでなくプリント部の光沢性が改良され、プリント品位が向上する。

【0105】以下に、一般式〔H〕で表される化合物について説明する。

【0106】

【化17】

一般式〔H〕



【0107】一般式〔H〕において、 R_{16} 、 R_{17} は各々、アルキル基、アリール基を表し、 R_{18} 、 R_{19} は互いに結合して環を形成してもよい。 R_{18} は水素原子、1価の置換基を表す。 L_1 は単結合、2価の連結基を表す。 L_2 は単結合、酸素原子、 $-N(R_{19})-$ を表し、 R_{19} は水素原子、アルキル基、アリール基を表す。

【0108】一般式〔H〕の R_{16} 及び R_{17} のアルキル基としては直鎖、分岐、環状の炭素数1～20のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、ドデシル基等）、炭素数6～30のアリール基（例えばフェニル基、ナフチル基等）が挙げられる。

【0109】又、 R_{16} 及び R_{17} は置換基を有してもよく、その置換基の例として炭素数1～8の鎖状又は環状

(18)

特開平11-20302

34

ルアミノ、カルボキシエチルアミノ等の各基）、炭素数2～10のエステル基（メトキシカルボニル、エトキシカルボニル等の各基）、炭素数1～10のアミド基（アセチルアミノ、ベンズアミド等の各基）、炭素数1～10のカルバモイル基（カルバモイル、メチルカルバモイル、エチルカルバモイル等の各基）、炭素数6～10のアリール基（フェニル、ナフチル、4-カルボキシフェニル、3-カルボキシフェニル、3,5-ジカルボキシフェニル、4-メタンスルホンアミドフェニル、4-ブタンスルホンアミドフェニル等の各基）、炭素数6～10のアリールオキシ基（フェノキシ、4-カルボキシフェノキシ、4-メチルフェノキシ、ナフトキシ等の各基）、炭素数1～8のアルキルチオ基（メチルチオ、エチルチオ、オクチルチオ等の各基）、炭素数6～10のアリールチオ基（フェニルチオ、ナフチルチオ等の各基）、炭素数1～10のアシル基（アセチル、ベンゾイル、プロパノイル、ヒバロイル等の各基）、炭素数1～10のスルホニル基（メタンスルホニル、ベンゼンスルホニル等の各基）、炭素数1～10のウレイド基（ウレイド、メチルウレイド等の各基）、炭素数2～10のウレタン基（メトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ等の各基）、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、複素環残基（5-カルボキシベンゾオキサゾール、ピリジン、スルホラン、フラン、ピロール、ピロリジン、モルホリン、ピペラジン、ピリミジン等の複素環残基）等を挙げることができ、好ましくは水素原子、アルキル基、アルコキシ基、エステル基、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシル基である。

【0110】 R_{16} 及び R_{17} が結合して窒素原子と共に環を形成することも好ましく、特に好ましい例はモルホリン環、ピロリジン環を形成する場合である。 R_{18} は水素原子、置換基を表し、該置換基は上記のアリール基、複素環に置換する置換基として挙げたものが挙げられるが、水素原子が特に好ましい。

【0111】 L_1 は単結合を表す他、炭素数1～20のアルキレン基（例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基等）、炭素数6～20のアリーレン基（例えばフェニレン基等）及びそれらを組み合わせて得られる2価の基（例えばパラキシレン基）、アシルアミノ基（例えば $-NHCOCH_3$ 、 $-$ 基）、スルホンアミド基（例えば

(19)

特開平 11-20302

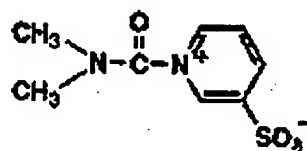
35

36

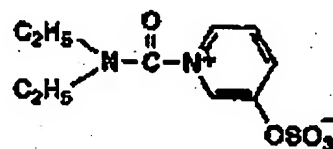
【H】で表される架橋剤の具体的化合物例を以下に挙げ
 るが本発明はこれらに限定されるものではない。 * 【0114】
 * 【化18】

化合物

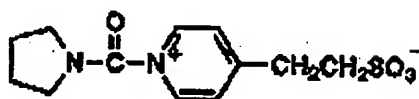
(1)



(2)



(3)



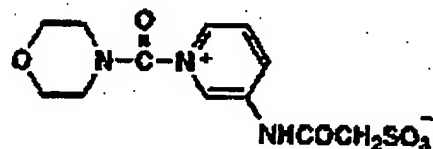
(4)



(5)



(6)



【0115】

【化19】

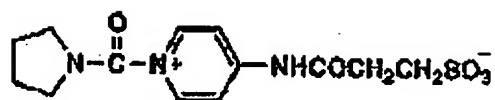
(20)

特開平 11-20302

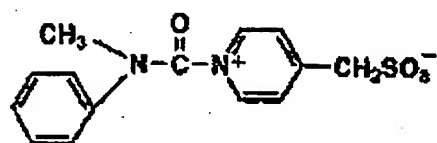
37

38

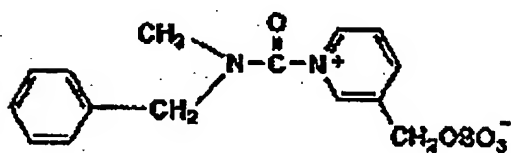
(7)



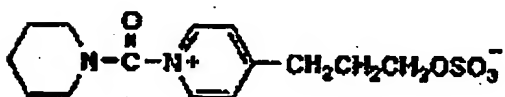
(8)



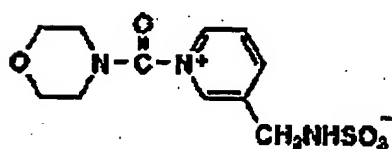
(9)



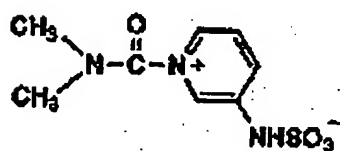
(10)



(11)



(12)



[0116]

[化20]

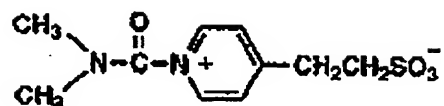
39

(21)

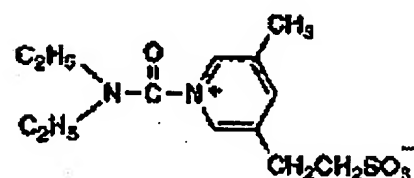
特開平11-20302

40

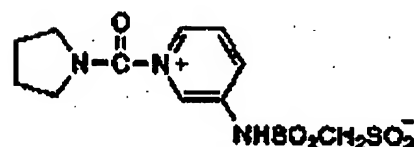
(13)



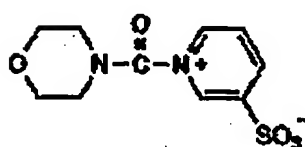
(14)



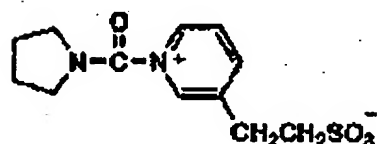
(15)



(16)



(17)



【0117】インク受容層には、更に、水溶性ポリマー、架橋剤の他、無機顔料、着色染料、紫外線吸収剤、酸化防止剤、顔料の分散剤、消泡剤、レベリング剤、防腐剤、蛍光増白剤、粘度安定剤、pH調節剤などの公知の各種添加剤を添加することもできる。

【0118】インク受容層には画質を向上させる目的で、インク吸収性を損なわない範囲で界面活性剤を添加することが好ましい。用いられる界面活性剤はアニオン系、カチオン系、ノニオン系、ベタイン系の何れのタイプでもよく、また低分子のものでも高分子のものでも、異なる種類のものを併用してもよい。これらの中で好ましくはフッ素系の界面活性剤である。

【0119】上記フッ素系界面活性剤は、例えば米国特

50-117727号、同50-121243号、同52-41182号、同51-12392号、英国化学会誌(J. Chem. Soc.)1950年2789頁、同1957年2574頁及び2640頁、米国化学会誌(J. Amer. Chem. Soc.)79巻2549頁(1957年)、油化学(J. Japan Oil Chemists Soc.)12巻653頁、有機化学会誌(J. Org. Chem.)30巻3524頁(1965年)等に記載された方法によって合成することができる。

【0120】これらのフッ素系界面活性剤のうち、ある種のは大日本インキ化学工業社からメガファック(Megafac)Fなる商品名で ミネソタ・マイニ

(22)

特開平11-20302

41

【0122】マット剤は、写真技術分野に於いてよく知られており、親水性有機コロイドバインダー中に分散可能な無機又は有機材料の不連続固体粒子であると定義できる。無機のマット剤の例としては酸化物（例えば二酸化珪素、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム等）、アルカリ土類金属塩（例えば硫酸塩や炭酸塩であって、具体的には硫酸バリウム、炭酸カルシウム、硫酸マグネシウム、炭酸カルシウム等）、画像を形成しないハロゲン化銀粒子（塩化銀や臭化銀等で更にハロゲン成分として沃素原子が僅かながら加わってもよい）やガラス等である。

【0123】また、有機のマット剤の例としては澱粉、セルロースエステル（例えば、セルロースアセテートプロピオネート等）、セルロースエーテル（例えばエチルセルロース等）、合成樹脂等である。合成樹脂の例としては、水不溶又は難溶性合成ポリマーであり、例えばアルキル（メタ）アクリレート、アルコキシアルキル（メタ）アクリレート、グリンジル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、ビニルエステル（例えば酢酸ビニル）、アクリロニトリル、オレフィン（例えばエチレン等）、スチレン、ベンゾグアナミン・ホルムアルデヒド縮合物などの単独若しくは組み合わせ、又はこれらとアクリル酸、メタクリル酸、 α 、 β -不飽和ジカルボン酸、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、スルホアルキル（メタ）アクリレート、スチレンスルホン酸等の組み合わせを単量体成分とするポリマーを用いることができる。

【0124】その他エポキシ樹脂、ナイロン、ポリカーボネート、フェノール樹脂、ポリビニルカルバゾール、ポリ塩化ビニリデン等も用いることができる。

【0125】これらマット剤は、搬送性の観点から、重量平均粒径が3~20 μ mで、かつインク受容層中の総重量（付き量ともいう）は10~100mg/m²であることが好ましく、塗工液安定性の点から、3 μ m以下の粒子や、20 μ m以上の粒子を分級により予め排除しておくことが好ましい。また、これらマット剤は併用することも可能である。

【0126】本発明において用いられる支持体としては、透明な支持体でも不透明な支持体でも使用目的に応じて用いることができる。

42

紙、微塗工紙、キャストコート紙等の塗工紙、プラスチックフィルム、顔料入り不透明フィルム、発泡フィルム等のフィルム、樹脂被覆紙、樹脂含浸紙、不織布、布およびこれらの複合体を用いることができる。

【0129】樹脂被覆紙の樹脂としては、ポリオレフィン樹脂や電子線で硬化する樹脂を用いることができる。ポリオレフィン樹脂としては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリペンテンなどのオレフィンのホモポリマーまたはエチレン-プロピレン共重合体などのオレフィンの2つ以上からなる共重合体およびこれらの混合物であり、各種の密度、熔融粘度指数（メルトインデックス）のものを単独にあるいはそれらを混合して使用できる。

【0130】原紙表面および裏面を被覆するポリオレフィンとしてはポリエチレンが特に好ましいが、主として低密度のポリエチレン（LDPE）および/または高密度のポリエチレン（HDPE）であるが他のLLDPEやポリプロピレン等も一部使用することが出来る。

【0131】また、樹脂被覆紙の樹脂中には、酸化チタン、酸化亜鉛、タルク、炭酸カルシウムなどの白色顔料、ステアリン酸アミド、アラキジン酸アミドなどの脂肪酸アミド、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウムなどの脂肪酸金属塩、イルガノックス1010、イルガノックス1076などの酸化防止剤、コバルトブルー、群青、セシリアンブルー、フタロシアニンブルーなどのブルーの顔料や染料、コバルトバイオレット、ファストバイオレット、マンガン紫などのマゼンタの顔料や染料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤などの各種の添加剤を適宜組み合わせる加えるのが好ましい。

【0132】これ等の中で、光沢性、平滑性の観点から樹脂被覆紙、各種フィルムが好ましく、手触り感、高級感から樹脂被覆紙ではポリオレフィン樹脂被覆紙、また各種フィルムでは、ポリエステル系のフィルムがより好ましい。

【0133】そのような樹脂被覆紙は、好ましくは通常、カラー写真で広く知られているように、厚さ90~200 μ m（坪量として凡そ50~200g）の原紙の両面をポリエチレンで被覆したものが好ましい。ポリエ

チレン被覆層の厚みは、インク吸収性層と裏面側共に、

(23)

特開平11-20302

43

44

用できるが、より好ましくは例えば写真用支持体に用いられているような平滑な原紙が好ましい。原紙を構成するパルプとしては天然パルプ、再生パルプ、合成パルプ等を1種もしくは2種以上混合して用いられる。この原紙には一般に製紙で用いられているサイズ剤、紙力増強剤、填料、帯電防止剤、蛍光増白剤、染料等の添加剤が配合される。

【0136】さらに、表面サイズ剤、表面紙力剤、蛍光増白剤、帯電防止剤、染料、アンカー剤等が表面に塗布されていてもよい。

【0137】抄紙に使用するパルプの總水量はCSFの規定で200～500ccが好ましく、また、叩解後の繊維長がJIS-P-8207に規定される24メッシュ残分重量%と42メッシュ算分の重量%との和が30～70%が好ましい。なお、4メッシュ残分の重量%は20重量%以下であることが好ましい。

【0138】原紙の坪量は30～250gが好ましく、特に50～200gが好ましい。原紙の厚さは40～250μmが好ましい。

【0139】原紙は抄紙段階または抄紙後にカレンダー処理して高平滑性を与えることも出来る。原紙密度は0.7～1.2g/m²(JIS-P-8118)が一般的である。更に原紙剛度はJIS-P-8143に規定される条件で20～200gが好ましい。

【0140】原紙表面には表面サイズ剤を塗布しても良く、表面サイズ剤としては前記原紙中添加できるサイズと同様のサイズ剤を使用できる。

【0141】原紙のpHはJIS-P-8113で規定された熱水抽出法により測定された場合、5～9であることが好ましい。

【0142】上記ポリオレフィン被覆紙は光沢紙として用いることも、また、ポリオレフィンを原紙表面上に熔融押し出してコーティングする際にいわゆる型付け処理を行って通常の写真印画紙で得られるようなマット面や絹目面を形成した物も本発明で使用できる。

【0143】更に上記ポリオレフィン被覆紙支持体は以下の特性を有していることが好ましい。

【0144】① 引っ張り強さ：JIS-P-8113で規定される強度で縦方向が2乃至30kg、横方向が1～20kgであることが好ましい。

上が好ましい。

【0146】本発明で用いられる支持体はJIS-P-8125によるテーパー剛度が1～15g・cmのものが温度環境変化に対して、連続搬送性が向上し搬送ムラによる筋ムラの発生が減少しより高画質となるためより好ましく使用される。

【0147】本発明のインクジェット記録用シートが空隙型である場合には、空隙の形成によりインク吸収性層の不透明度が必要以上に高くなるようにするのが高い色素濃度と鮮明度を得る上から好ましい。

【0148】前記インク受容層を形成する方法としては、サイズプレス法、ロールコーター法、ブレードコーター法、エアナイフコーター法、ゲートロールコーター法、ロッドバーコーター法、カーテン法、スライドホッパー法、エクストルージョン法等、通常用いられている塗工方法が用いられる。

【0149】インク受容層の膜付量としては5～100g/m²が好ましく、より好ましくは10～50g/m²である。

【0150】また、インク受容層は支持体の少なくとも片面に設けられていることが好ましく、支持体の両面に設けてもよい。

【0151】空隙型のインク吸収性層で特に好ましいのインク吸収性層は超微粒子と親水性バインダーとの軟凝集により空隙が形成されるものである。

【0152】上記軟凝集による空隙形成は、平均粒径が約0.1μm程度以下の固体微粒子を親水性バインダーを含有する塗布液調整時または皮膜形成時に親水性バインダーと固体微粒子間の軟凝集を移用し2次粒子または3次元構造を形成して空隙を作成する方法である。これによる空隙形成は、多孔質微粒子を使用する方法、あるいは親水性バインダーに対して微細等量以上の容量の微粒子固体粒子を含有して微粒子間に空隙を形成する方法に比べてインク吸収性の不透明度が低く高い鮮明度の高いカラー画像が得られることから好ましい方式である。

【0153】上記膨潤型と空隙型は組み合わせて適用できる。例えば下層に膨潤性インク吸収層を、上層に空隙型インク吸収性層を配置する方式、あるいはこの逆に下層に空隙型インク吸収性層を、上層に膨潤型のインク吸収性層を配置する方式があるが、空隙型インク吸収性層

(24)

特開平11-20302

45

【0156】いずれの場合であっても、この水溶液を支持体上に塗布乾燥することによって、形成された皮膜中に微細な空隙構造を形成することが出来る。

【0157】この様にして得られた皮膜中の微細な空隙の大きさは、概ね1次粒子の大きさからそれらの数倍程度の大きさであり、微細な大きさの空隙である特徴がある。

【0158】この様な軟凝集構造を形成する方法としては、例えば1次粒子がお互いに凝集しにくく、安定に存在できるような親水性バインダーを含有する水溶液中に、粒子の凝集を加速するような親水性ポリマーを極微量添加して僅かに凝集を形成する方法、あるいは1次粒子表面と弱い結合が出来るような水溶性バインダーを有する水溶液中で形成される。

【0159】本発明では、特に、後者の方法が空隙の量を比較的コントロールしやすく安定に形成しやすいこと、使用する微粒子の量に比較してより多い空隙量を得られ、さらには皮膜の光沢性がより高い皮膜が得られることから好ましい。

【0160】後者の方法により空隙を形成する場合、1次粒子の粒径としては概ね0.005~0.05 μ mの1次粒子を用いることがより高い光沢性が得られることから好ましい。

【0161】本発明において、好ましく用いられる無機微粒子としては、例えば、シリカ、珪酸マグネシウムや珪酸5~20nmの微粒子シリカ、特に好ましくは気相法により得られる微粒子シリカである。カルシウム等の珪酸塩、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛、合成ヘクトライト等各種スメクタイト粘土（例えば特開平7-81210号及び同6-184998号公報などに記載された粘土）等が挙げられるが好ましくは粒子表面がアニオン性の平均粒径が5~20nmの微粒子シリカ、特に好ましくは気相法により得られる微粒子シリカである。

【0162】また、親水性バインダーとしては、従来公知の各種水溶性ポリマーが好ましく用いられるが特に好ましいのは平均重合度が約1500以上のポリビニルアルコールである。

【0163】本発明で特に好ましいのは微粒子シリカを1次粒子として使用し、親水性バインダーとしてポリビニルアルコールを用いる場合である。この場合、微粒子

46

微粒子分散液（概ね5~15%）を強攪拌しながら徐々に添加し、添加終了後に超音波分散機や高速ホモジナイザーなどにより分散する。この場合必要に応じて各種の界面活性剤やメタノール、アセトン、酢酸エチルなどの水混和性の有機溶媒を使用するのは均一な塗布液を調製する上で好都合である。

【0167】ついで、各種の添加剤を添加後、塗布に必要な粘度に調整して支持体上に公知の方法で塗布し乾燥することで上記空隙を有する皮膜が得られる。

【0168】上記軟凝集形成による空隙率は、高い空隙率を皮膜の脆弱性を劣化させずに得るために、前記親水性バインダーが前述の架橋剤により架橋されていることが好ましい。

【0169】本発明のインクジェット記録用シートは最大インク量が記録用シート1m²当たり20ml/m²以上であるようなインクジェット記録方法において特に本発明の効果が著しく好ましい。

【0170】本発明に用いられるインクジェット記録方法は、例えば、水を40重量%以上含有するインクで本発明のインクジェット記録用シートに記録するインクジェット記録方法を用いることが好ましく、該インクに下記の着色剤、液媒体、その他の添加剤からなるインクジェット記録液体が好ましく用いられる。着色剤としては、直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料或いは食品用色素等の水溶性染料等が挙げられる。

【0171】本発明に好ましく用いられるインクの溶媒としては、水及び水溶性の各種有機溶剤、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の炭素数1~4のアルキルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトン又はケトンアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレン基

(24)

特開平11-20302

45

【0156】いずれの場合であっても、この水溶液を支持体上に塗布乾燥することによって、形成された皮膜中に微細な空隙構造を形成することが出来る。

【0157】この様にして得られた皮膜中の微細な空隙の大きさは、概ね1次粒子の大きさからそれらの数倍程度の大きさであり、微細な大きさの空隙である特徴がある。

【0158】この様な軟凝集構造を形成する方法としては、例えば1次粒子がお互いに凝集しにくく、安定に存在できるような親水性バインダーを含有する水溶液中に、粒子の凝集を加速するような親水性ポリマーを極微量添加して僅かに凝集を形成する方法、あるいは1次粒子表面と弱い結合が出来るような水溶性バインダーを有する水溶液中で形成される。

【0159】本発明では、特に、後者の方法が空隙の量を比較的コントロールしやすく安定に形成しやすいこと、使用する微粒子の量に比較してより多い空隙量を得られ、さらには皮膜の光沢性がより高い皮膜が得られることから好ましい。

【0160】後者の方法により空隙を形成する場合、1次粒子の粒径としては概ね0.005~0.05 μ mの1次粒子を用いることがより高い光沢性が得られることから好ましい。

【0161】本発明において、好ましく用いられる無機微粒子としては、例えば、シリカ、珪酸マグネシウムや珪酸5~20nmの微粒子シリカ、特に好ましくは気相法により得られる微粒子シリカである。カルシウム等の珪酸塩、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛、合成ヘクトライト等各種スメクタイト粘土（例えば特開平7-81210号及び同6-184998号公報などに記載された粘土）等が挙げられるが好ましくは粒子表面がアニオン性の平均粒径が5~20nmの微粒子シリカ、特に好ましくは気相法により得られる微粒子シリカである。

【0162】また、親水性バインダーとしては、従来公知の各種水溶性ポリマーが好ましく用いられるが特に好ましいのは平均重合度が約1500以上のポリビニルアルコールである。

【0163】本発明で特に好ましいのは微粒子シリカを1次粒子として使用し、親水性バインダーとしてポリビニルアルコールを用いる場合である。この場合、微粒子

46

力微粒子分散液（概ね5~15%）を強攪拌しながら徐々に添加し、添加終了後に超音波分散機や高速ホモジナイザーなどにより分散する。この場合必要に応じて各種の界面活性剤やメタノール、アセトン、酢酸エチルなどの水混和性の有機溶媒を使用するのは均一な塗布液を調製する上で好都合である。

【0167】ついで、各種の添加剤を添加後、塗布に必要な粘度に調整して支持体上に公知の方法で塗布し乾燥することによって上記空隙を有する皮膜が得られる。

【0168】上記軟凝集形成による空隙率は、高い空隙率を皮膜の脆弱性を劣化させずに得るために、前記親水性バインダーが前述の架橋剤により架橋されていることが好ましい。

【0169】本発明のインクジェット記録用シートは最大インク量が記録用シート1m²当たり20ml/m²以上であるようなインクジェット記録方法において特に本発明の効果が著しく好ましい。

【0170】本発明に用いられるインクジェット記録方法は、例えば、水を40重量%以上含有するインクで本発明のインクジェット記録用シートに記録するインクジェット記録方法を用いることが好ましく、該インクに下記の着色剤、液媒体、その他の添加剤からなるインクジェット記録液体が好ましく用いられる。着色剤としては、直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料或いは食品用色素等の水溶性染料等が挙げられる。

【0171】本発明に好ましく用いられるインクの溶媒としては、水及び水溶性の各種有機溶剤、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の炭素数1~4のアルキルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトン又はケトンアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレン基

(25)

特開平11-20302

47

48

ルコールの低級アルキルエーテル、ピロリドン類が好ましい。

【0172】本発明においてインクの溶媒はインクヘッドノズルの目詰り防止の観点から水と前記有機溶媒の混合溶媒を用いることが好ましいが、この時、水のインクに対する含有量は40重量%以上であることが好ましく、より好ましくは50～90重量%である。

【0173】その他のインクへの添加剤としては、例えば、pH調整剤、金属封鎖剤、防カビ剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、湿潤剤、界面活性剤及び防錆剤等が挙げられる。

【0174】以上、本発明について詳細に述べたが、本発明の構成により、前述の本発明が解決しようとする課題以外に、乾燥性が改良されるという予想外の効果が得られることが明らかになった。

【0175】

【実施例】以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明の実施態様はこれらに限定されるものではない。

【0176】以下の実施例で作製した試料はMJ-5000C（セイコーエプソン（株）製カラーインクジェットプリンター）及び専用インクを用いて23℃、55%に調整された部屋でプリントして評価を行った。

【0177】実施例1

坪量90g/m²ステキヒトサイズ度40秒の上質紙の片面に、表1記載のラテックスポリマーを100重量部、界面活性剤FKを3重量部、酸処理ゼラチン（当量点：8.5）を700重量部、前記化合物（1）（架橋剤）を7重量部を含有する塗布液を調整した。次に塗布液の温度を40℃に保ち、pH4.0となるように希硝酸または水酸化ナトリウム水溶液で調整した後、ワイヤーバーにて乾燥固形分5g/m²となるように塗布し、15℃で1時間冷風乾燥した後、35℃60%RHに調整された部屋で24時間保存したものを試料として使用した。

【0178】（評価方法）以下の評価における反射濃度はデンストメータPDA-65（コニカ（株）製）により測定した。

【0179】＜ピーディング（画質の評価）＞B（ブルー） G（グリーン） R（レッド）80、90、100

0%の3段階の濃度のことなるパッチ状（均一濃度で塗りつぶされている画像）のイメージデータから、上記試料にプリントしたカラーパッチを作成し、画像のざらつき度合いを目視にて評価した。

【0180】

◎：80%、90、100%のパッチにおいて、ざらつきが無く、優れている

○：100%のパッチにざらつきが多少認められるが、80%と、90%のパッチにはざらつきは認められない

△：90%と100%のパッチにざらつきが多少認められるが、80%のパッチにはざらつきが認められない

×：80%、90、100%のパッチ全てにざらつきが認められる。

【0181】＜耐水性＞Y（イエロー）、M（マゼンタ）、C（シアン）、BK（ブラック）の各色の最高濃度部のカラーパッチをプリントした試料の反射濃度を測定した後、25℃の蒸留水に1時間浸漬、乾燥した試料の濃度を再測定し、濃度の減少率で評価した。

【0182】＜耐光性＞マゼンタの最高濃度のカラーパッチをプリントした試料の反射濃度を測定した後、70000ワルクス キセノンフェードメーターに3日間照射後再測定し、濃度の残存率（%）で評価した。

【0183】＜耐湿性＞マゼンタの低濃度部から高濃度部まで（20、50、70、100%）の4段階のパッチを作製し、25℃、80%RHの高湿環境下に3日間保存した試料を印字直後の試料に対してにじみの変化度合いを目視にて評価した。

【0184】

◎◎：いずれのパッチもほとんど変化が認められない

◎：1程のパッチに多少シミが認められるが実用上問題ないレベル

○：2程のパッチに多少シミが確認されるが実用上問題ないレベル

△：3程以上のパッチ多少シミが認められるが実用可能なレベル

×：かなり滲んでいるパッチが認められる。実用上問題があるレベル

以上の評価結果を表1に示す。

【0185】

【化21】

(26)

特開平11-20302

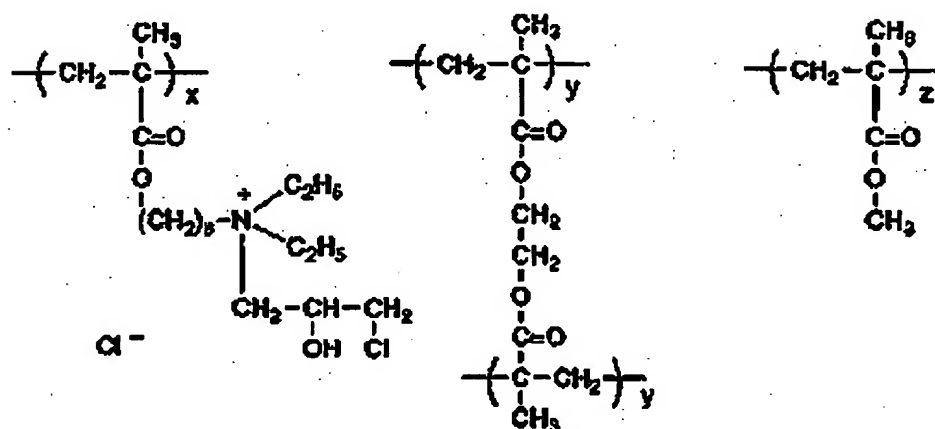
50

49

界面活性剤 FK



比較化合物 P：特開昭57-36692号記載の例示化合物 5)



x : y : z = 45 : 4 : 48

【0186】

* * 【表1】

試料	ラテックスポリマー又はカチオン性ポリマー	ビーディング	耐水性	耐光性	耐水性	備考
1-1	なし	○	×	50	×	比較
1-2	L-2	◎	◎	71	○	本発明
1-3	L-4	◎	◎	65	○	本発明
1-4	エポミンSP-003 (株) 日本紡績	△	△	10	△	比較
1-5	PAA-HCL-H (株) 日本紡績	×	×	37	△	比較
1-6	PAS-A-1 (株) 日本紡績	△	×	28	×	比較
1-7	比較化合物 P	○	○	20	○	比較

【0187】表1の結果から、本発明のインクジェット記録用シートは、画質、耐水性、耐湿性、耐光性いづれにおいても良好な効果を示していることが判る。

【0188】実施例2

175 g/m²の原紙の片側に14重量%のアナターゼ型二酸化チタン含有する40 μmのポリエチレン層で被覆し(裏面側)、また、裏面側を35 μmのポリエチレン被覆したポリエチレン被覆紙を支持体の裏側に コロ 45 した。

【0189】評価方法

<乾燥性>ブルーの80、90、100%の3段階の濃度のことなるパッチ状(均一濃度で塗りつぶされている画像)のイメージデータから、上記試料にカラー画像としてプリントしたパッチを作成し、プリント5分後にコピー用紙を重ねて500 g重/100 cm²の荷重をかけ3時間後にコピー用紙にインクが転写した様子を観察

(27)

特開平11-20302

51

52

【0191】

* * 【表2】

試料	床材付量 (g/m ²)			ラテックスポリマー	ラテックスポリマー重量含有率 (wt%)	ビーディング	耐水性	耐光性 残存率 (%)	乾燥性	耐湿性	備考
	ゼラチン	PVA	PVP	付量 (g/m ²)							
2-1	5	5	1	なし	0	◎	×	72	×	×	比較
2-2	5	5	1	L-2	0.02	◎	△	80	△	△	本発明
2-3	5	5	1	L-2	0.12	◎	○	80	○	○	本発明
2-4	5	5	1	L-2	0.3	◎	◎	81	◎	◎	本発明
2-5	4	4	2	L-2	0.5	◎	◎	81	◎	◎	本発明
2-6	4	4	1.5	L-2	1	◎	◎	83	◎	◎	本発明
2-7	5	5	1	L-2	2	◎	◎	89	◎	◎	本発明
2-8	2.5	2.5	1	L-2	5	◎	◎	90	◎	◎	本発明
2-9	4	3	4	L-2	10	◎	◎	90	◎	◎	本発明
2-10	15	15	15	L-2	30	◎	◎	89	◎	◎	本発明
2-11	5	5	1	L-5	1.2	◎	○	79	○	○	本発明
2-12	5	5	1	L-1	1.2	◎	○	82	○	○	本発明
2-13	5	5	1	L-13	1.2	◎	◎	88	◎	◎	本発明
2-14	5	5	1	L-8	1.2	◎	◎	91	◎	◎	本発明
2-15	5	5	1	L-8	1.2	◎	◎	91	◎	◎	本発明
2-16	5	5	1	L-17	1.2	◎	◎	95	◎	◎	本発明
2-17	5	5	1	比較化合物 P	0.3	△	×	20	×	×	比較
2-18	5	5	1	比較化合物 P	4.2	×	△	4.2	×	△	比較
2-19	4	2	4	L-2	10	△	◎	80	○	◎	本発明

*ゼラチン、PVP、PVA、ラテックスポリマーの付量に対するラテックスポリマーの重量含有率

【0192】表の結果から、本発明のインクジェット記録用シートは、画質、耐水性、耐光性、耐湿性のいずれにおいても良好な結果を有していることがわかる。また、ラテックスポリマーの付量、含有率によって乾燥性が向上することがわかる。

【0193】実施例3

ポリビニルアルコール ゴーセノールGH-23 (日本合成化学工業(株)製)
 ラテックスポリマー (L-6)
 ほう酸
 界面活性剤 FA

表3記載

表3記載

0.4g

0.02g

得られたインクジェット記録用シートは光沢性を有していた。また、切片を電子顕微鏡で観測した結果、試料3-4～試料3-8は微粒子シリカとポリビニルアルコールの軟凝集形成による試料空隙構造が形成されていた。

【0196】評価については、乾燥性のプリント後コピー紙を宣わるまでの時間を5分～1分に変更したこと以外は実施例2と同様の方法で行った。

【0197】評価の結果を表3に示す。

※実施例2で使用した支持体上の表側に、下記組成からなるインク吸収層を塗布した。

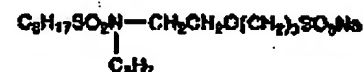
【0194】添加量の値は、各々インクジェット記録用シートの受容層における1m²あたりの乾燥重量を表す。

* 【0195】

30★ 【0198】

【化22】

界面活性剤 FA



【0199】

★ 【表3】

試料	ラテックスポリマー (g/m ²)	PVA (g/m ²)	ラテックスポリマー重量含有率 (wt%)	ビーディング	耐水性	耐光性残存率 (%)	乾燥性	耐湿性

(28)

特開平11-20302

53

54

より、乾燥性が向上することもわかる。

【0201】実施例4

実施例2で使用した支持体上の表側に、下記組成からなるインク吸収層を塗布した。

シリカ微粒子	スノーテックス S (日産化学工業製)	表3記載
ラテックスポリマー	(L-13)	2.5g
ほう砂		0.10g
ほう酸		0.05g
界面活性剤FA		0.01g

得られた記録用紙は光沢性を有していた。また、切片を電子顕微鏡で観測した結果、微粒子シリカとポリビニルアルコールの軟凝集形成による空隙構造が形成されていた。

【0204】評価については、文字太りの評価を下記に示す方法で行った以外は、実施例3と同様の方法で行った。結果を表4に示す。

【0205】<文字太りの評価>黒色の文字を印刷し、文字の太り具合を観察し文字品位を評価した。

【0206】評価基準：

*【0202】添加量の値は、各々インクジェット記録用シートの受容層における1m²あたりの乾燥重量を表す。

*【0203】

10※◎：文字の太りによるつぶれがなく非常に鮮明である
○：文字の太りによるつぶれはわずかに見られるが良好な文字品位である
△：文字の太りによるつぶれは多少見られるが、実用上問題無いレベルである
×：文字の太りによるつぶれがかなり見られ、実用上支障があるレベルである
結果を表4に示す。

【0207】

※【表4】

試料	インク受容層組成				E-値	耐水性	耐光性 残存率 (%)	乾燥性	耐湿性	文字太り	備考
	SiO ₂ (g/m ²)	ラテックスポリマー (g/m ²)	PVA (g/m ²)	フィラー比率 (%)							
4-1	20	なし	5	80	×	×	65	×	×	×	比較
4-2	7.5	L-13	2.5	40	△	◎	85	△	◎	△	本発明
4-3	11.25	L-13	2.5	55	○	◎	85	◎	◎	○	本発明
4-4	15	L-13	2.5	70	◎	◎	85	◎	◎	◎	本発明
4-5	20	L-13	2.5	90	◎	◎	85	◎◎	◎	◎	本発明
4-6	21.25	L-13	2.5	95	◎	◎	85	◎◎	◎	○	本発明
4-7	22	L-13	0.5	98	◎	◎	75	◎	◎	△	本発明

〔(シリカとラテックスポリマーの合計付量(g/m²) / (シリカとラテックスポリマーとPVAの合計付量(g/m²))〕×100 (%)

【0208】表4の結果より、本発明のインクジェット記録用シートは、画質、耐水性、耐湿性、耐光性、乾燥性について良好な結果が得られることがわかる。またフィラー比率をコントロールすることにより、文字太り性が改良できることがわかる。

【0209】実施例5

★【0211】

シリカ微粒子	AEROSIL 380 (日本アエロシル社製)	2.4g
ラテックスポリマー	(L-17)	2.5g
水溶性ポリマー	(表5記載)	2.5g
ほう砂		0.05g

★実施例2で使用した支持体上の表側に、下記組成からなるインク吸収層を塗布した。

【0210】添加量の値は、各々インクジェット記録用シートの受容層における1m²あたりの乾燥重量を表す。

(29)

特開平11-20302

55

56

試料	水溶性ポリマー	ビニル	耐水性	耐光性 残存率 (%)	乾燥性	耐湿性	文字太り
5-1	*ゼラチン (等電点: pH4.5)	◎	○	85	○	◎	○
5-2	*ゼラチン (等電点: pH7.5)	◎	○	83	◎	◎	◎
5-3	*ゼラチン (等電点: pH9.2)	◎	◎	92	◎	◎	◎
5-4	PVP K-90 (BASF社製)	◎	○	90	◎	◎	◎
5-5	ポリアクリル酸 (分子量20000: 外社製)	○	○	75	◎	◎	△
5-6	PVA(重合度3500, 加水度88%)	◎	◎	84	◎	◎	○
5-7	PVA(重合度1900, 加水度88%)	◎	◎	84	◎	◎	○
5-8	PVA(重合度1000, 加水度88%)	◎	◎	83	◎	◎	○
5-9	PVA(重合度5000, 加水度88%)	○	○	81	○	◎	○
5-10	ヒドロキシセルロース	△	○	74	△	△	◎

*: 酸処理ゼラチン

【0214】表5の結果より、本発明のインクジェット記録用シートは、耐水性、耐湿性、耐光性、乾燥性、文字太りに良好な結果が得られることがわかる。とりわけ、水溶性ポリマーとして酸処理ゼラチン又はPVAを用いると良好な結果が得られる。

【0215】実施例6

試料6-1

実施例2と同様の支持体上に、コロナ放電処理を行った*

*後、下記組成のインク受容層塗布液をスライドホッパー方式により重層同時塗布した後乾燥させて、インクジェット記録用シート試料を作成した。

【0216】試料6-2

試料6-1の支持体を厚さ100μmの上質紙に変更した以外は、同様方法で試料を作成した。

20 【0217】

<インク受容層第1層塗布液組成>

ポリビニルアルコール (ゴーセノールGH-23: (日本合成化学工業 (株) 製) 10重量部
コロイダルシリカ (粒径7nm) (AEROSIL380: 日本アエロシル社 製) 100重量部
ラテックスポリマー (L-2) 10重量部
蛍光増白剤 Ubitex BAC (チバガイギー社製) 1重量部
ホウ酸 0.5重量部

塗布液は、固形分濃度10wt%となるように純水に添 30% 【0218】

加し、pH5.0に調整した。

※

<インク受容層第2層塗布液組成>

ポリビニルアルコール (ゴーセノールGH-23: (日本合成化学工業 (株) 製) 9重量部
コロイダルシリカ (粒径7nm) (AEROSIL380: 日本アエロシル社 製) 100重量部
ラテックスポリマー (L-2) 10重量部
酸処理ゼラチン (等電点9.3) 1重量部

塗布液は、固形分濃度13wt%となるように純水に添 ★ 【0219】

加し、pH5.0に調整した。

★46

(30)

特開平11-20302

57

58

【0221】

第1層： 2g/m²第2層： 20g/m²第3層： 2g/m²

得られた試料について、実施例5と同様の評価を行った。

【0222】その結果、試料6-1の方がいずれの性能においても試料6-2よりも優れた結果となった。

【0223】特に耐光性、耐水性、耐湿性、文字太りについては顕著な差が認められた。

【0224】

【発明の効果】実施例で実証した如く、本発明によるインクジェット記録用シートは、画質と耐水性、耐光性、耐湿性に優れ、さらには、乾燥性にも優れ、優れた効果を有する。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-020302

(43)Date of publication of application : 26.01.1999

(51)Int.Cl.

B41M 5/00

B32B 27/00

B41J 2/01

D21H 27/00

(21)Application number : 09-178286

(71)Applicant : KONICA CORP

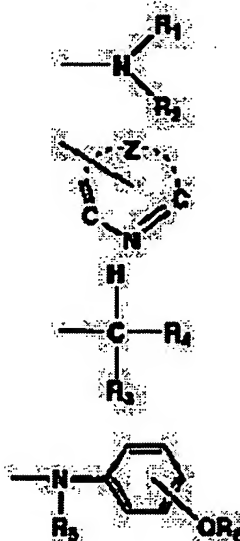
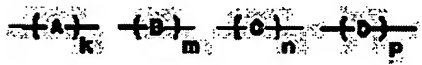
(22)Date of filing : 03.07.1997

(72)Inventor : KUWAE KENJI

TAKEMURA KOJI

ASATAKE ATSUSHI

(54) SHEET FOR INK JET RECORDING



(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the image quality, the water resistance, the light resistance, and the moisture resistance by containing a specified latex polymer in an ink receiving layer which is provided on a supporting body.

SOLUTION: An ink receiving layer which is provided on a supporting body, is made to contain at least one kind of latex polymer which is represented by a formula I. In this case, in the formula I, (A) represents a monomer unit for which a copolymerizable monomer having a quaternary ammonium group is polymerized, and (B) represents a monomer unit for which 6 copolymerizable monomer containing at least one structure being selected from the structures represented by formulas II-V is polymerized.

Also, (C) represents a monomer unit for which a copolymerizable monomer having at least two

ethylene-form unsaturated bonding groups is polymerized, and (D) represents a monomer unit for which a copolymerizable monomer other than (A), (B), (C) is polymerized. (k) represents 10-80 mol.%, (m) represents 10-30 mol.%, (n) represents 2-20 mol.%, and (p) represents 10-80 mol.%, and (k+m+n+p) is 100 %mol.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

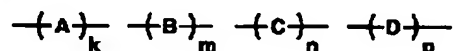
CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The sheet for ink jet record characterized by containing at least one sort of latex polymers expressed with the following general formula [I].

[Formula 1]

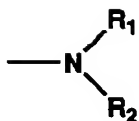
一般式 [I]



{(in a general formula [I], (A) expresses the monomeric unit which carried out the polymerization of the monomer which has quaternary ammonium, and which can be copolymerized, and (B) expresses the monomeric unit which carried out the polymerization of the monomer containing at least one structure chosen from the structure expressed with the following general formula [II], [III], [IV], and [V] which can be copolymerized.) --

[Formula 2]

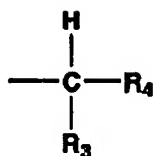
一般式 (II)



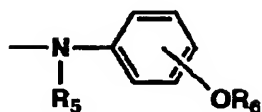
一般式 (III)



一般式 (IV)



一般式 (V)



(In a general formula [II], R₁ and R₂ express an aliphatic series radical, and Z expresses a nonmetal atom group required to form 5 members or a six membered ring in collaboration with =C-N=C- in a general formula [III].) In a general formula [IV], R₃ and R₄ express an aromatic series radical, a halogen atom, a cyano group, and an oxy-carbonyl group. In a general formula [V], R₅ expresses a hydrogen atom and an aliphatic series radical, and R₆ expresses an aliphatic series radical.

In a general formula [I], (C) expresses the monomeric unit which carried out the polymerization of the monomer which has at least two ethylene-like unsaturated bond radicals, and which can be copolymerized, and (D) expresses the monomeric unit which carried out the polymerization of the monomer in which the copolymerization of those other than (A), (B), and (C) is possible. n expresses and, as for p, in k, m expresses 10-80-mol % 2-20-mol% 10-30-mol% 10-80-mol%. However, it is k+m+n+p= 100-mol %.

[Claim 2] The sheet for ink jet record according to claim 1 with which it is the sheet for ink jet record which comes to prepare an ink absorbing layer in one [at least] field on a base material, and this acceptance layer is characterized by having at least one layer of ink absorbing layers containing at least one sort of latex polymers expressed with said general formula [I].

[Claim 3] The sheet for ink jet record according to claim 1 or 2 characterized by containing the latex polymer expressed with said general formula [I] two times 0.1 to 30 g/m.

[Claim 4] The sheet for ink jet record according to claim 2 or 3 characterized by said ink absorbing layer being a porous layer.

[Claim 5] the latex polymer expressed with said general formula [I] in said ink absorbing layer -- more than 50wt% -- the sheet for ink jet record according to claim 4 characterized by containing.

[Claim 6] The sheet for ink jet record according to claim 4 or 5 which contains the latex polymer expressed with a non-subtlety particle and said general formula [I] in said ink absorbing layer, and is characterized by the content of the total amount of this non-subtlety particle and this radio-and-TV KUSSU polymer being more than 55wt%.

[Claim 7] The sheet for ink jet record given in any 1 term of claims 1-3 characterized by being the nonvesicular layer in which said ink absorbing layer contains the latex polymer expressed with said general formula [I], and a water-soluble polymer, and the weight content of this latex polymer in this ink absorbing layer being 0.2 - 48wt%.

[Claim 8] The sheet for ink jet record given in any 1 term of claims 2-7 to which said base material is characterized by being polyolefine coat paper or polyester film.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the sheet for ink jet record excellent in the outstanding image quality, a water resisting property, moisture resistance, and lightfastness in detail about the sheet for ink jet record (only henceforth the sheet for record, and a sheet).

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the printer of an ink jet recording method has spread quickly with the spread of personal computers. In the printing field and the design field as which especially high definition is required, the utilization attracts attention.

[0003] As a record sheet used for an ink jet recording method, conventionally, a coat layer or an ink absorbing layer is prepared on the base material called paper, the usual ink jet recording paper, or a usual film, a blot and lap of ink are raised, and high resolution is realized.

[0004] However, the ink jet recording method carried out the direct regurgitation of the ink, it used water-soluble ink in many cases in order to make an image form, and some problems, such as a water resisting property and drying moisture resistance, have produced it. Especially, the actual condition is that the water resisting property and the trouble to moisture resistance are not yet solved.

[0005] If most ink used by the ink jet recording method is water-soluble ink and it gets wet in water also in the condition of having got dry enough after image formation, the color to which it was fixed once will not be able to remelt, the configuration or concentration of a dot will not be able to be maintained, but the value as a result will fall.

[0006] Furthermore, it was what a color blot arises on humid conditions and is not

suitable for preservation over a long period of time at all.

[0007] That is, the old sheet for ink jet record had a limit in the handling environment and application compared with the copy of a print or an electrophotography method. For example, when creating a poster etc. by the printer for obans, sufficient consideration, such as, and inserting into a file, when carrying, storage and, or putting into a bag, was required. [putting on the location which people cannot touch, or the location which rain does not require]

[0008] Although examination which uses a pigment as approach from ink is made in order to solve these problems, there are also many technical problems, such as a problem of the blinding to a nozzle and a distributed technique, and, at present, its color type is in use.

[0009] Moreover, although the device of performing the lamination after printing was made in the business-use field especially as approach from the sheet for record, since it became high [of activity manday / an increment or the cost high], it was not desirable if taken to the user.

[0010] Since it was above, a demand of a sheet excellent in the handling nature after printing was desired.

[0011] Various examination from before as a means to solve a water resisting property and moisture resistance has been made. For example, although JP,57-64591,A had the publication which is made to contain a deck-watertight-luminaire-ized agent and raises a water resisting property, it turned out that lightfastness is degraded remarkably.

[0012] Moreover, to be sure, the deck-watertight-luminaire-ized agent indicated by JP,61-58788,A was not that to which mordacity demonstrates sufficient effectiveness about the moisture resistance of a certain thing, either.

[0013] On the other hand, the deck-watertight-luminaire-ized agent given in JP,6-183131,A also understood light-fast degradation and that the image quality which checks the absorptivity of ink remarkably and can be satisfied was not acquired although ** remarkable amelioration was carried out.

[0014] In the Prior art, it was dramatically difficult to solve water resisting properties, moisture resistance, and all the lightfastness.

[0015]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the object of this invention is to offer the sheet for ink jet record excellent in image quality, a water resisting property, lightfastness, and moisture resistance.

[0016] The technical problems and effectiveness in this invention other than the above become themselves clear in the following detail sentences.

[0017]

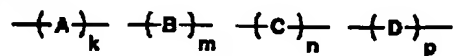
[Means for Solving the Problem] The above-mentioned object of this invention is attained by the following configurations.

[0018] 1. Sheet for ink jet record characterized by containing at least one sort of latex polymers expressed with following general formula [I].

[0019]

[Formula 3]

一般式 [I]

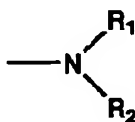


[0020] {(in a general formula [I], (A) expresses the monomeric unit which carried out the polymerization of the monomer which has quaternary ammonium, and which can be copolymerized, and (B) expresses the monomeric unit which carried out the polymerization of the monomer containing at least one structure chosen from the structure expressed with the following general formula [II], [III], [IV], and [V] which can be copolymerized.) --

[0021]

[Formula 4]

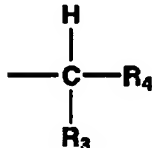
一般式 [II]



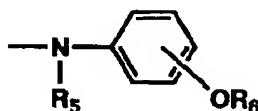
一般式 [III]



一般式 [IV]



一般式 [V]



[0022] (In a general formula [II], R1 and R2 express an aliphatic series radical, and Z expresses a nonmetal atom group required to form 5 members or a six membered ring in collaboration with =C-N=C- in a general formula [III].) In a general formula [IV], R3 and R4 express an aromatic series radical, a halogen atom, a cyano group, and an oxy-carbonyl group. In a general formula [V], R5 expresses a hydrogen atom and an aliphatic series radical, and R6 expresses an aliphatic series radical.

In a general formula [I], (C) expresses the monomeric unit which carried out the polymerization of the monomer which has at least two ethylene-like unsaturated bond radicals, and which can be copolymerized, and (D) expresses the monomeric unit which carried out the polymerization of the monomer in which the copolymerization of those

other than (A), (B), and (C) is possible.

[0023] n expresses and, as for p, in k, m expresses 10-80-mol % 2-20-mol% 10-30-mol% 10-80-mol%. However, it is $k+m+n+p=100\text{-mol \%}$. }

2. Sheet for ink jet record given in said 1 characterized by having at least one layer of ink absorbing layers containing at least one sort of latex polymers as which it is sheet for ink jet record which comes to prepare ink absorbing layer in one [at least] field on base material, and this acceptance layer is expressed in said general formula [I].

[0024] 3. Said 1 characterized by containing latex polymer expressed with said general formula [I] two times 0.1 to 30 g/m, or sheet for ink jet record given in 2.

[0025] 4. Said 2 characterized by said ink absorbing layer being porous layer, or sheet for ink jet record given in 3.

[0026] 5. the latex polymer expressed with said general formula [I] in said ink absorbing layer -- more than 50wt% -- the sheet for ink jet record given in said 4 characterized by containing.

[0027] 6. Said 4 which contains latex polymer expressed with inorganic pigment and said general formula [I] in said ink absorbing layer, and is characterized by content of total amount of this inorganic pigment and this radio-and-TV KUSSU polymer being more than 55wt%, or sheet for ink jet record given in 5.

[0028] 7. Sheet for ink jet record given in said any 1 term of 1-3 characterized by being nonvesicular layer in which said ink absorbing layer contains latex polymer expressed with said general formula [I], and water-soluble polymer, and weight content of this latex polymer in this ink absorbing layer being 0.2 - 48wt%.

[0029] 8. Sheet for ink jet record given in said any 1 term of 2-7 to which said base material is characterized by being polyolefine coat paper or polyester film.

[0030] This invention is explained to a detail below.

[0031] The latex polymer of this invention has the unit expressed with said general formula [I].

[0032] The monomeric unit which carried out the polymerization of the monomer which contains at least one structure chosen from the structure where (A) expresses the monomeric unit which carried out the polymerization of the monomer which has quaternary ammonium, and which can be copolymerized, and may be one kind, may include two or more sorts of different monomeric units, and (B) is expressed with said general formula [II], [III], [IV], and [V] in a general formula [I], and which can be copolymerized be expressed. (In a general formula [II], R1 and R2 express an aliphatic series radical, and Z expresses a nonmetal atom group required to form 5 members or a six membered ring in collaboration with $=C-N=C-$ in a general formula [III].) In a general formula [IV], R3 and R4 express an aromatic series radical, a halogen atom, a cyano group, and an oxy-carbonyl group. In a general formula [V], R5 expresses a hydrogen atom and an aliphatic series radical, and R6 expresses a fat survivor's radical.

In the above-mentioned general formula [I], (C) expresses the monomeric unit which carried out the polymerization of the monomer which has at least two ethylene-like unsaturated bond radicals, and which can be copolymerized.

[0033] In a general formula [I], (D) may express the monomeric unit which carried out the polymerization of the monomer in which the copolymerization of those other than (A), (B), and (C) is possible, and may be one sort or two sorts or more of different monomeric units.

[0034] n expresses and, as for p, in k, m expresses 10-80-mol % 2-10-mol% 10-30-mol% 10-80-mol%.

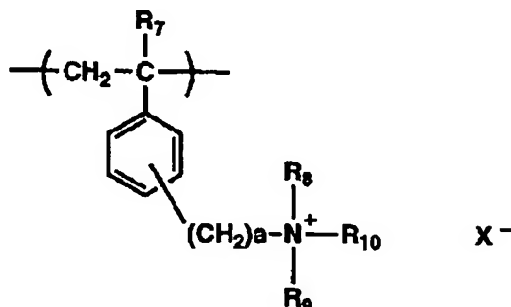
[0035] It states below preferably among the latex polymers expressed with the above-mentioned general formula [I].

[0036] In the above-mentioned general formula [I], the monomeric unit of (A) expressed with the following general formulas [VI], [VII(s)], [VIII(s)], and [IX] is desirable.

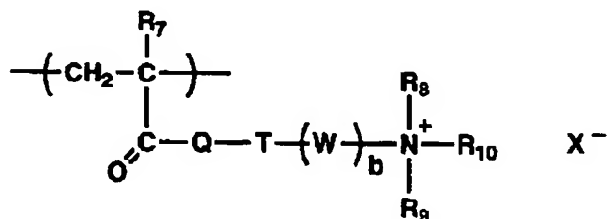
[0037]

[Formula 5]

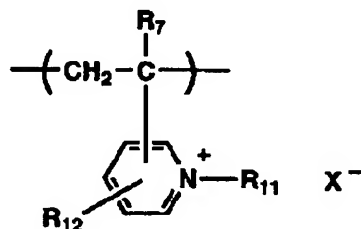
一般式 (VI)



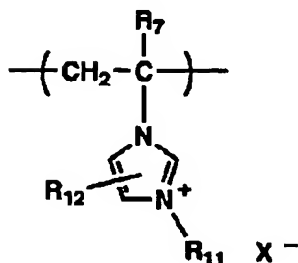
一般式 (VII)



一般式 (VIII)



一般式 (IX)



[0038] In the above-mentioned general formula [VI], [VII], [VIII], and [IX], R7 expresses a hydrogen atom or the aliphatic series radicals (for example, a methyl group, an ethyl group, n-butyl, etc.) of the carbon atomic numbers 1-4. As R7, a hydrogen atom or a methyl group is desirable.

[0039] In the above-mentioned general formula [VI], [VII], [VIII], and [IX], R8, R9, R10, and R11 express the aliphatic series radicals (for example, a methyl group, an ethyl

group, a cyclohexyl radical, benzyl, etc.) of the carbon atomic numbers 1-10. Even if mutually the same, you may differ, and it may join together mutually, and the substituent expressed with these [R8, R9 R10, and R11] may form cyclic structure. It is a methyl group, an ethyl group, and benzyl preferably as R8, R9, R10, and R11, and a methyl group and especially benzyl are desirable also in these.

[0040] In the above-mentioned general formula [VI], [VII], [VIII], and [IX], X- expresses an anion, for example, halogen ion (for example, a chloride ion, bromine ion, iodine ion, etc.), alkyl-sulfuric-acid ion (for example, methylsulfuric acid ion etc.), alkyl or aryl sulfonic-acid ion (for example, methansulfonic acid ion, p-toluenesulfonic-acid ion, etc.), acetic-acid ion, etc. are mentioned. Halogen ion and especially alkyl-sulfuric-acid ion are desirable in these.

[0041] In the above-mentioned general formula [VI], a expresses the integer of 1-4.

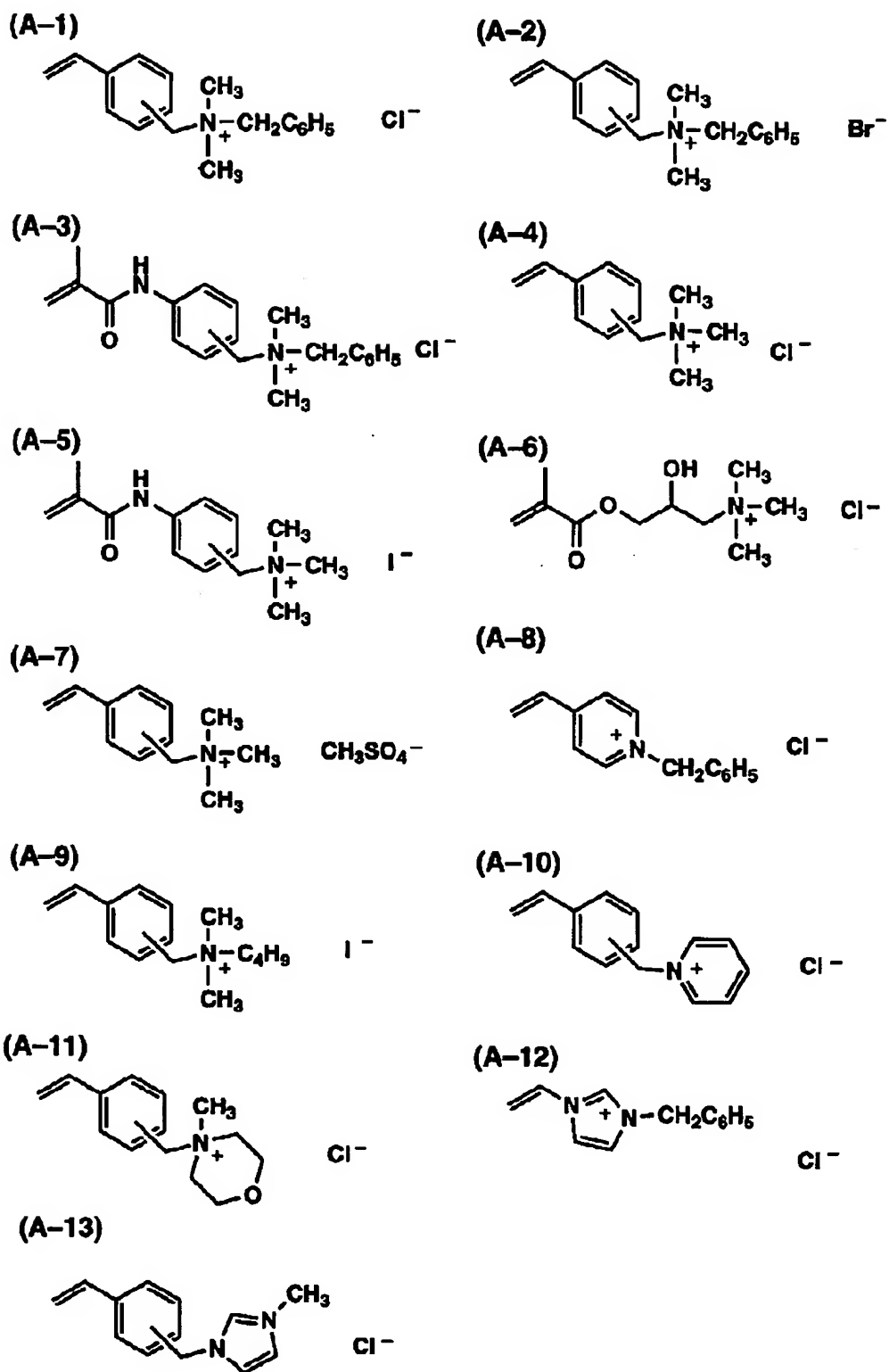
[0042] In the above-mentioned general formula [VII], Q expresses an oxygen atom or a nitrogen atom. T and W express the connection radical of bivalence, for example, express ethylene, 1, 4-cyclo hexylene radical, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$, and a phenylene group. b expresses 0 or 1.

[0043] In the above-mentioned general formula [VIII] and [IX], R12 expresses atoms, such as a hydrogen atom, aliphatic series radicals (for example, a methyl group, t-butyl, etc.), aromatic series radicals (for example, phenyl group etc.), a halogen atom, a cyano group, acyl groups (for example, an acetyl group, benzoyl, etc.), oxy-carbonyl groups (for example, methoxycarbonyl group etc.), aminocarbonyl radicals (for example, aminocarbonyl radical etc.), and a nitro group, and a radical.

[0044] In said general formula [I], the example of the monomer led to the monomeric unit expressed with (A) is shown below.

[0045]

[Formula 6]

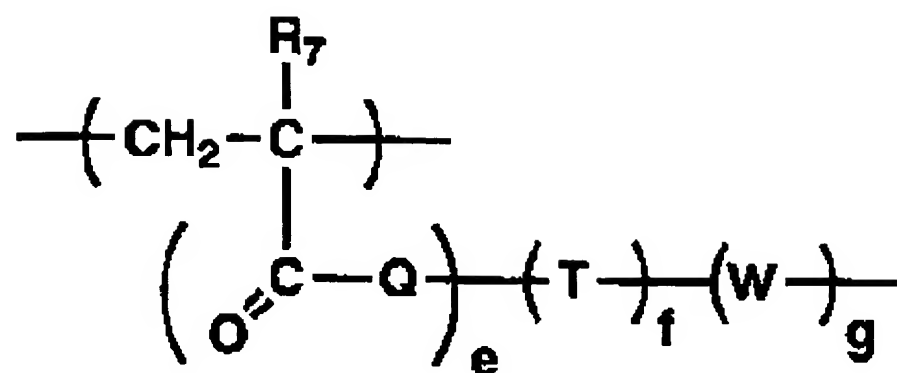


[0046] In said general formula [I], the monomeric unit of (B) expressed with the following general formulas [X], [XI], and [XII] is desirable.

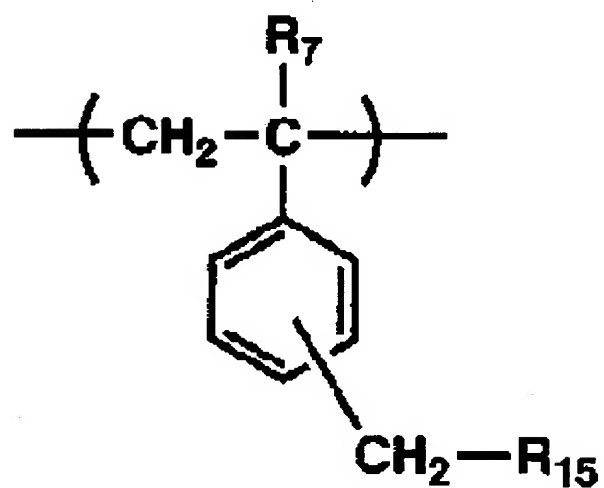
[0047]

[Formula 7]

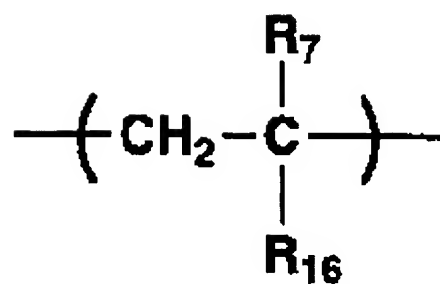
一般式 (X)



一般式 (XI)



一般式 (XII)



[0048] In the above-mentioned general formula [X], [XI], and [XII], R7 expresses a hydrogen atom or the aliphatic series radicals (for example, a methyl group, an ethyl group, n-butyl, etc.) of the carbon atomic numbers 1-4. As R7, a hydrogen atom or a methyl group is desirable.

[0049] In the above-mentioned general formula [X], Q expresses an oxygen atom or a nitrogen atom. T and W express the connection radical of bivalence, for example, express ethylene, 1, 4-cyclo hexylene radical, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$, a phenylene group, etc. e, f, and g express 0 or 1, respectively.

[0050] In the above-mentioned general formula [XI], R15 expresses halogen atoms (for example, chlorine atom etc.), aromatic series radicals (for example, phenyl group etc.), aryloxy groups (for example, phenoxy group etc.), a hydroxy group, etc.

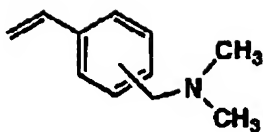
[0051] In the above-mentioned general formula [XII], R16 expresses 2-pyridyl radical, 4-pyridyl radical, 1-imidazolyl radical, etc.

[0052] In the above-mentioned general formula [I], the example of the monomer led to the monomeric unit expressed with (B) is shown below.

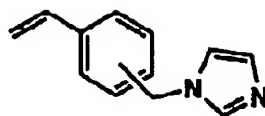
[0053]

[Formula 8]

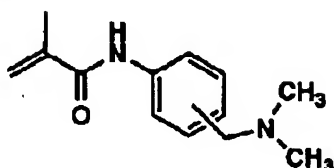
(B-1)



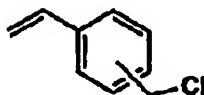
(B-2)



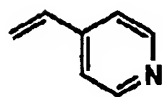
(B-3)



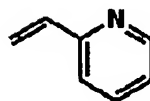
(B-4)



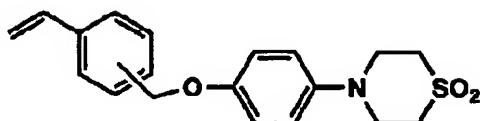
(B-5)



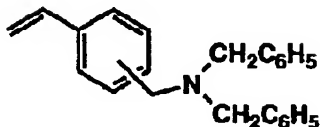
(B-6)



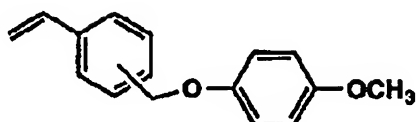
(B-7)



(B-8)



(B-9)



(B-10)



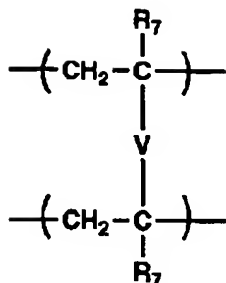
[0054] In the above-mentioned general formula [I], a divinylbenzene, ethylene glycol methacrylate, ethylene glycol acrylate, hydroquinone methacrylate, hydroquinone acrylate, an ethylene JIMETA krill amide, ECHIRENJI acrylamide, etc. are mentioned as a monomer led to the monomeric unit expressed with (C).

[0055] In said general formula [I], the monomeric unit of (C) expressed with the following general formulas [XIII] is desirable.

[0056]

[Formula 9]

一般式 (XIII)



[0057] In the above-mentioned general formula [XIII], R₇ expresses a hydrogen atom or the aliphatic series radicals (for example, a methyl group, an ethyl group, n-butyl, etc.) of the carbon atomic numbers 1-4. As R₇, a hydrogen atom or a methyl group is desirable. Moreover, V expresses the arylene radicals (for example, a phenylene group, a naphthylene radical, etc.) of bivalence. Especially a phenylene group is desirable as V.

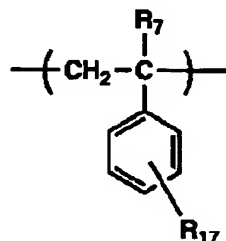
[0058] As a monomer led to the monomeric unit expressed with (D) in said general formula [I], styrene, alpha methyl styrene, beta-methyl styrene, vinyltoluene, vinyl naphthalene, methyl acrylate, methyl methacrylate, butyl acrylate, butyl methacrylate, cyclohexyl acrylate, cyclohexyl methacrylate, t-butyl acrylamide, t-butyl methacrylamide, etc. mention, and it is *****.

[0059] In said general formula [I], the monomeric unit of (D) expressed with the following general formulas [XIV] is desirable.

[0060]

[Formula 10]

一般式 (XIV)



[0061] In the above-mentioned general formula [XIV], R₇ expresses a hydrogen atom or the aliphatic series radicals (for example, a methyl group, an ethyl group, n-butyl, etc.) of the carbon atomic numbers 1-4. As R₇, a hydrogen atom or a methyl group is desirable. Moreover, R₁₇ expresses a hydrogen atom or the aliphatic series radicals (for example, a methyl group, an ethyl group, t-pentyl radical, etc.) of the carbon atomic numbers 1-6. Especially as R₁₇, a hydrogen atom or a methyl group is desirable.

[0062] as the content of the latex polymer in the ink absorbing layer in this invention -- desirable -- 0.1 - 30 g/m² -- more -- desirable -- 0.3 - 10 g/m² -- it is 0.5 - 5 g/m² especially preferably.

[0063] It is divided roughly into the opening mold which mainly uses the operation which the hole and the opening are formed in the swelling mold which mainly uses the operation swollen while, as for the sheet for ink jet record, the ink absorbing layer itself absorbs ink by the absorption function of ink mainly at the time of a print, and the ink absorbing layer itself beforehand like the porous layer, and ink starts to the space at the time of a print.

[0064] the content of the latex polymer [in / on this invention and / an ink absorbing layer] of this invention -- 0.2 - 48wt% -- desirable -- more -- desirable -- 1.0 - 33wt% -- it is 2.5 - 16wt% especially preferably.

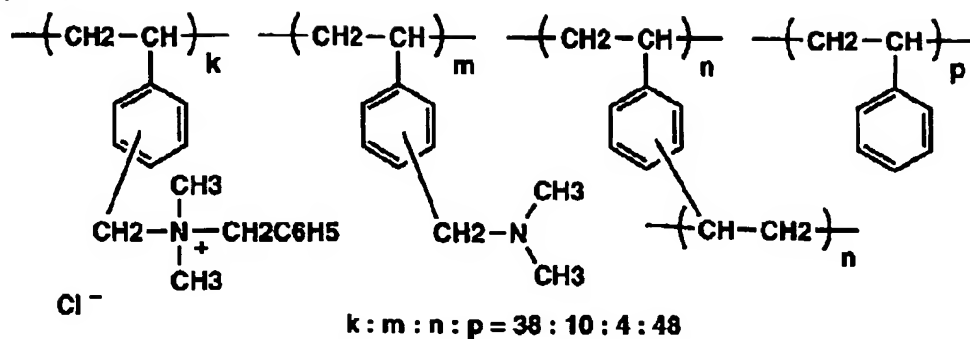
[0065] However, when the content of the latex polymer in an ink absorbing layer becomes more than 50wt%, it becomes easy to form an opening layer, and drying improves remarkably and is desirable especially at the time of 70 - 99wt%, especially 85 - 95wt%.

[0066] Although the example of the RATEKKU polymer of this invention is shown below, this invention is not limited to these. In addition, the illustrated polymer includes the following repeat unit at a following rate, respectively.

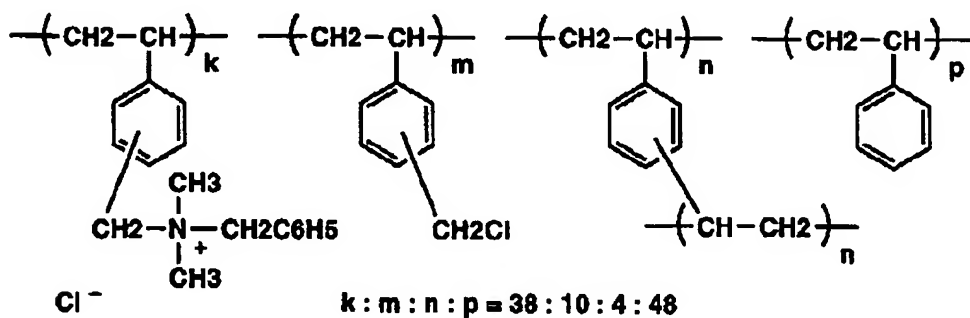
[0067]

[Formula 11]

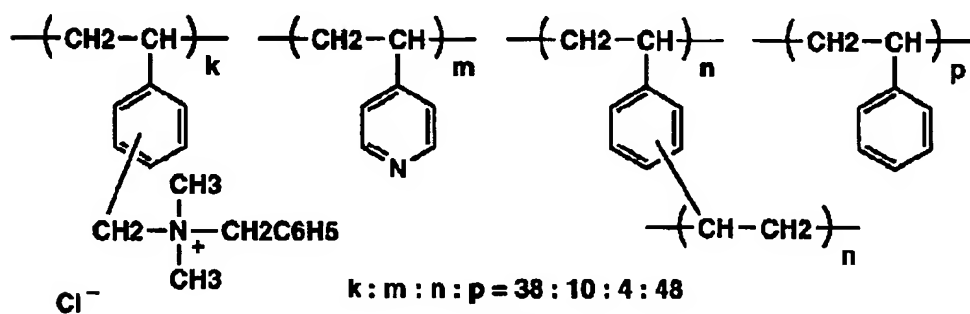
(L-1)



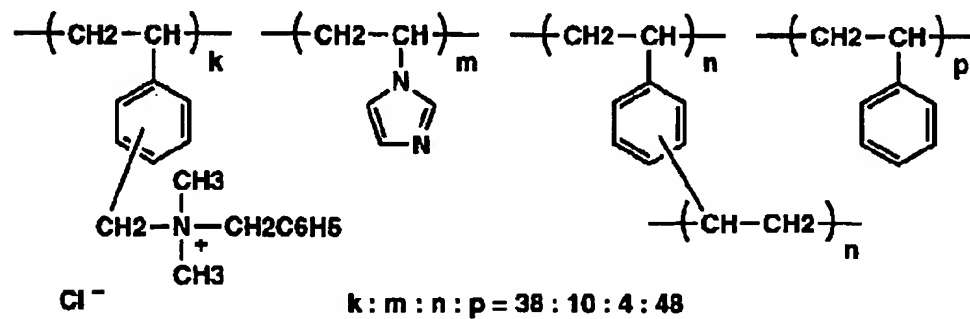
(L-2)



(L-3)

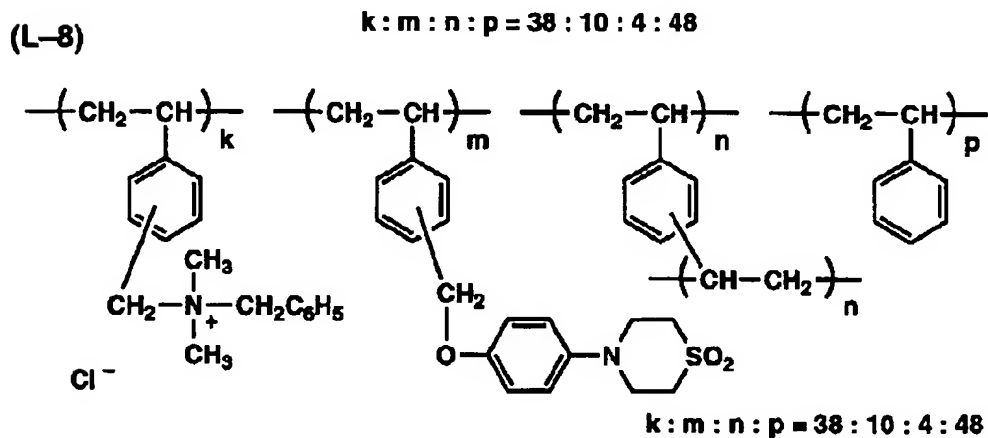
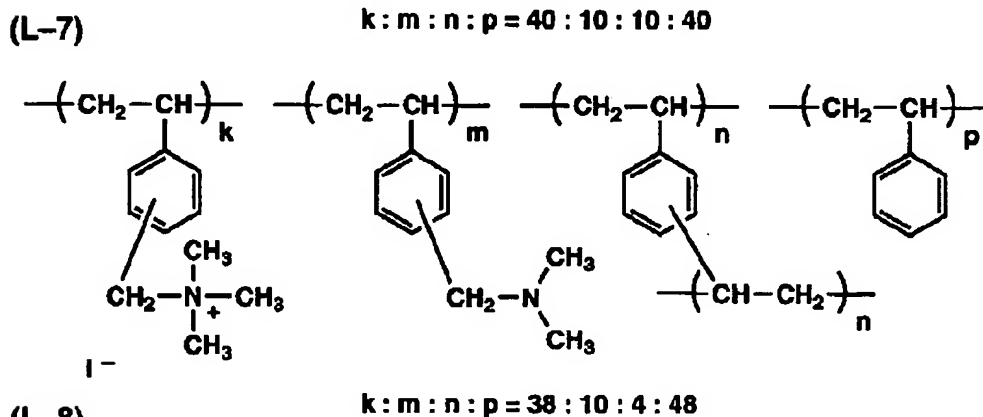
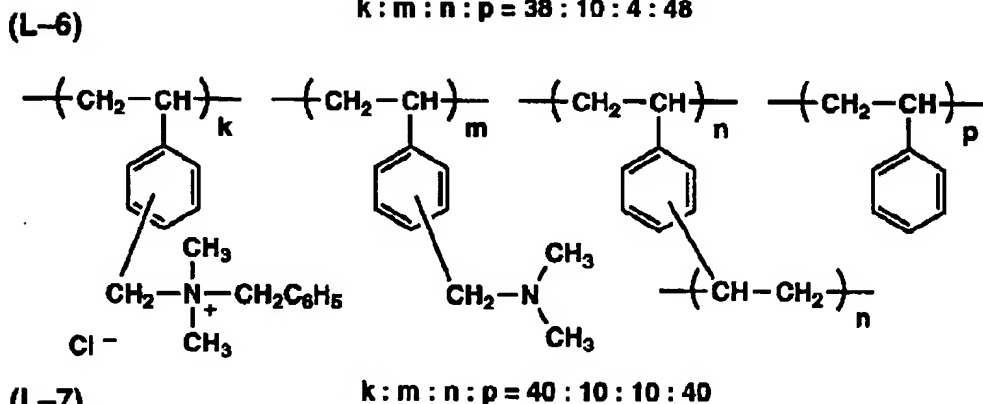
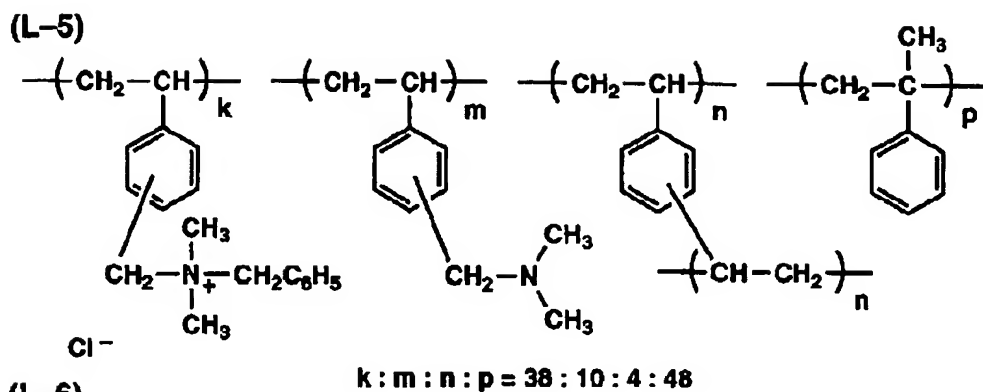


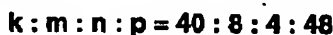
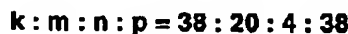
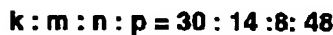
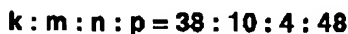
(L-4)



[0068]

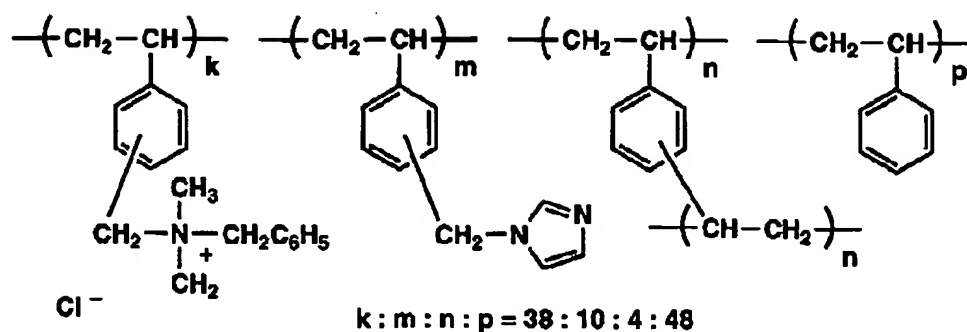
[Formula 12]



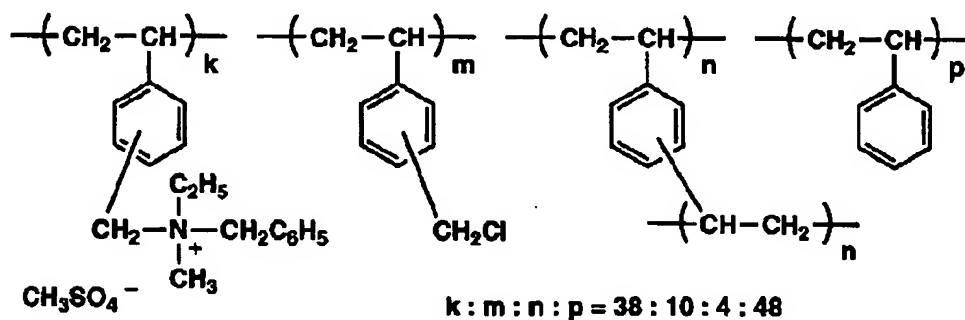


[0070]
[Formula 14]

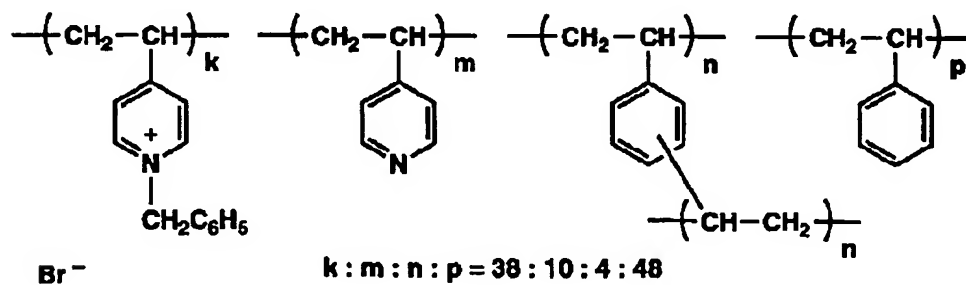
(L-13)



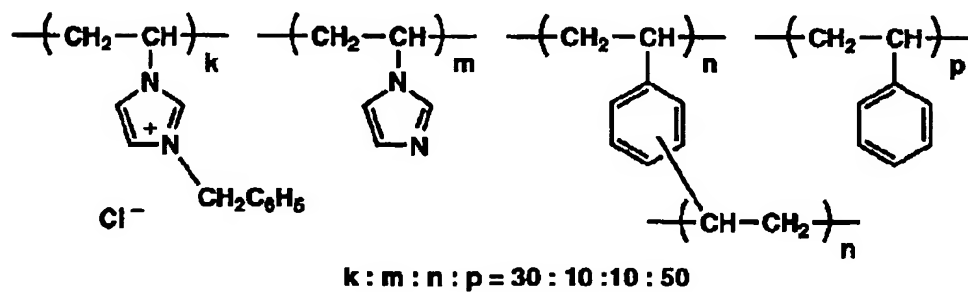
(L-14)



(L-15)



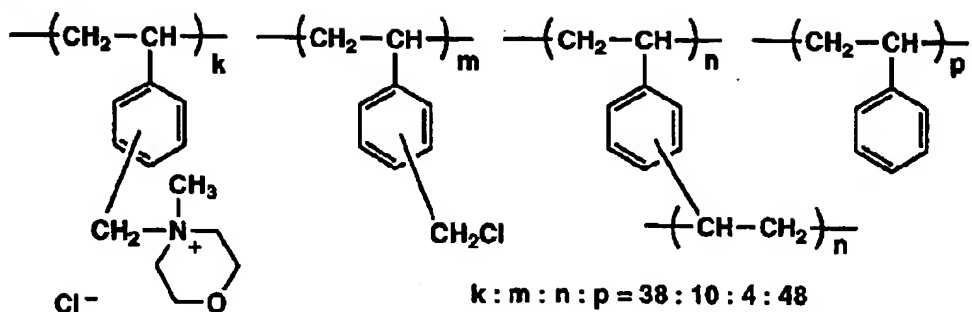
(L-16)



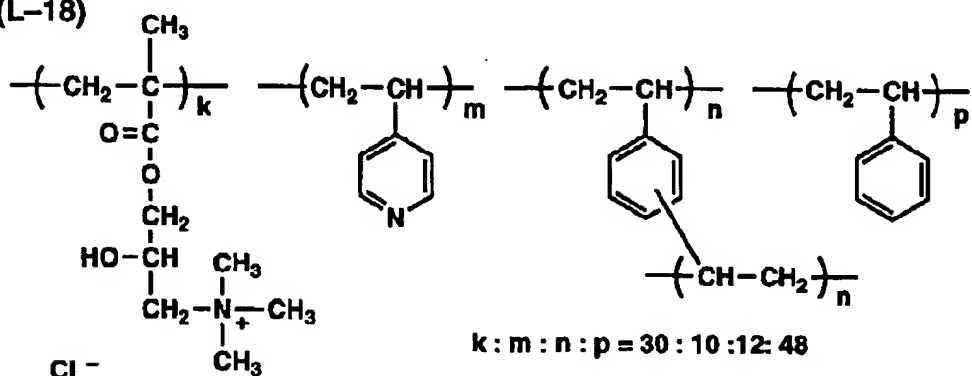
[0071]

[Formula 15]

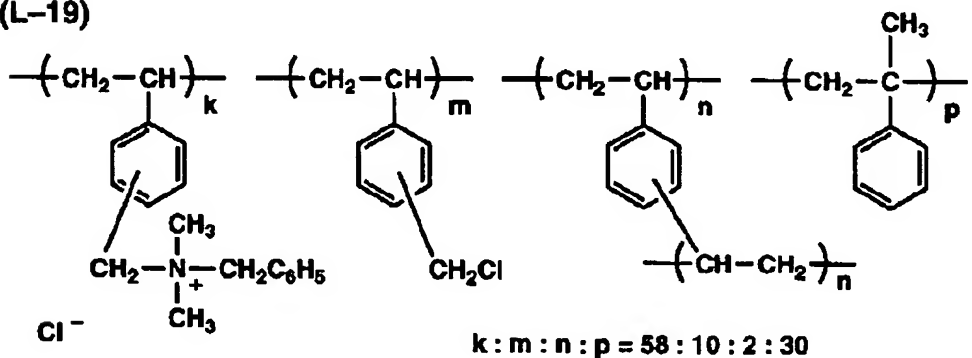
(L-17)



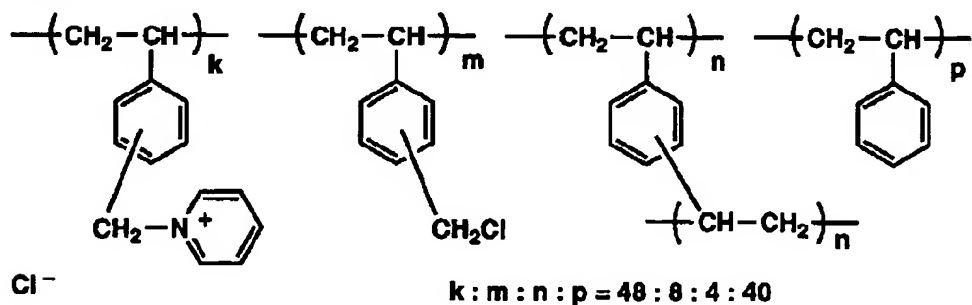
(L-18)



(L-19)



(L-20)



[0072] The latex polymer of this invention can also mention synthetic approaches, such as an emulsion polymerization which can compound easily with reference to the

approach that solution polymerization, a suspension polymerization, or an emulsion polymerization etc. is conventionally well-known, for example, is indicated by JP,51-73440,A, the 55-58201 official report, the 55-142339 official report, etc., or a non-emulsifier emulsion polymerization.

[0073] The synthetic example of the latex polymer of this invention is shown below.

[0074] [The synthetic example of an instantiation compound (L-1)]

1. Take ethanol 240ml and 198.4g (40%) of dimethylamine water solutions in the eggplant mold flask of synthetic 1L of synthetic (1) intermediate-product amino monomer of an instantiation polymer (L-1), and cool in iced water. Chloro methyl styrene is dropped at this so that an internal temperature may not exceed 30 degrees C. It is [40-degree C] under water bath, and is made to react after dropping for 4 hours. About 60ml of solvents is collected under reduced pressure after reaction termination. 300ml [of water] and toluene 500ml is added to this, and an organic layer is separated. After 300ml of water washes the obtained organic layer 3 times, 500ml of hydrochloric acids of two conventions is added, and a water layer is separated.

[0075] Cooling in iced water to the obtained water layer, 550ml of sodium-hydroxide water solutions of 2 conventions is added, and it neutralizes. 150ml of ethyl acetate is added to this, and the organic substance is extracted. It is two-times washing in 500ml of water about the organic layer which repeated the same extract operation further 3 times, and was obtained. After drying an organic layer with sulfuric anhydride magnesium, the intermediate-field amino monomer which removes the bottom solvent of reduced pressure and is made into the object is obtained as yellow oily matter. Yield of 97.5g.

[0076] (2) Take 250ml of degassed water, and 8.1ml (trade name "TORAKKUSU H-45") of surfactants to the separable flask of synthetic 1L of an intermediate-product polymer, and add the intermediate-product amino monomer (15.5g) compounded above (1) to this, styrene (10.0g), and a divinylbenzene (it converts at 65% of 1.6g; purity) (being a mole ratio 48:48:4).

[0077] It agitated for 30 minutes (per minute 450 revolution), and was made to emulsify at a room temperature under a nitrogen air current. 0.63g (ACVA) of azobis cyano valeric acids and 1.2g of potassium hydroxides which dissolved in 25ml of degassed water were dropped after emulsification, and it carried out in the 70 more-degree C oil bath the bottom 5-hour heating churning of nitrogen air current; polymerization (per minute 450 revolution). It cooled radiationally to the after [a reaction] room temperature, and solid content was removed through the filter paper. The intermediate-field polymer made into finishing and the object was obtained as a latex polymer to 320ml with pure water after that.

[0078] (3) Intermediate-field polymer 100ml compounded by composition (2) of an instantiation polymer (L-1) is taken in a 500ml eggplant mold flask, and it is dropped over about 30 minutes, agitating acetonitrile 30ml strongly. Next, after adding 3.0g of benzyl chlorides and agitating for 30 minutes at a room temperature, it was made to react in a 60-degree C warm water bath for 6 hours.

[0079] After reaction termination, it cooled radiationally to the room temperature and 1ml of 1-hexanols was added. About 40ml of solvents was made to distill out under reduced pressure furthermore, and the instantiation polymer (L-1) which makes 100ml eventually to with pure water, and is made into the object was obtained as a latex polymer.

[0080] 10,000-2 million are desirable especially desirable, and the molecular weight of the latex polymer of this invention is 100,000-1,000,000.

[0081] Moreover, 200nm or less of 3-150nm of desirable particle size of the latex polymer of this invention is 5-100nm especially preferably more preferably.

[0082] It is desirable to contain a water-soluble polymer in an ink absorbing layer.

[0083] As a water-soluble polymer preferably used by this invention, for example, polyvinyl alcohol vinyl formals, such as polyvinyl pyrrolidones, polyvinyl pyridinium halide, and various denaturation polyvinyl alcohol, and the derivative (JP,60-145879,A --) of those 60-220750, 61-143177, 61-235182, Refer to 61-235183, 61-237681, and 61-261089, Polyacrylamide, the poly dimethyl acrylamide, poly dimethylamino acrylate, Sodium polyacrylate, an acrylic-acid methacrylic-acid copolymer salt, polymethacrylic acid soda, the polymer (JP,60-168651,A --) containing acrylic radicals, such as an acrylic-acid vinyl alcohol copolymer salt To 62-9988 etc., a publication, gelatin, starch, oxidization starch, carboxyl starch, Dialdehyde starch, cation-ized starch, a dextrin, sodium alginate, Gum arabic, casein, a pullulan, a dextran, methyl cellulose, naturally-occurring-polymers ingredients, such as ethyl cellulose, a carboxymethyl cellulose, and hydroxypropylcellulose, or the derivative (JP,59-174382,A --) of those 60-262685, 61-143177, 61-181679, To 61-193879, 61-287782, etc., a publication, a polyethylene glycol, A polypropylene glycol, polyvinyl ether, polyglycerin, A maleic-acid alkyl vinyl ether copolymer, a maleic-acid-N-vinyl pyrrole copolymer, Synthetic polymers (it indicates to JP,61-32787,A, 61-237680, 61-277483, etc.), such as a styrene maleic anhydride copolymer and polyethyleneimine, etc. can be mentioned. They are gelatin, polyvinyl pyrrolidones, polyvinyl alcohol, and polyalkylene oxide among these polymers.

[0084] Although either can be used if it is gelatin which used the collagen of an animal as the raw material as gelatin preferably used for this invention, the gelatin which used as the raw material a pig skin, oxhide, and the collagen that used the cow bone as the raw material is more desirable. Although there is especially no limit as a class of gelatin, furthermore, liming gelatin, acid-treatment gelatin and derivative gelatin (for example, JP,38-4854,B --) 39-5514, 40-12237, 42-26345, A U.S. Pat. No. 2,525,753 number, said 2,594,293 numbers, said 2,614,928 numbers, Said 2,763,639 numbers, said 3,118,766 numbers, said 3,132,945 numbers, The derivative gelatin of a publication can be used for said 3,186,846 numbers, said 3,312,553 numbers, British JP,861,414,B, said 103,189 numbers, etc. combining independent or them. If acid-treatment gelatin is used, it is advantageous especially in respect of a water resisting property. Moreover, eight or more things have the desirable isoelectric point, and the thing of 8.5-10 is more desirable.

[0085] As an amount of coating of the gelatin contained in the ink absorbing layer of this invention, 3 - 20 g/m² is 5 - 15 g/m² desirable still more preferably as solid content.

[0086] The compound shown by the above-mentioned polyalkylene oxide, for example, polyethylene oxide and polyethylene glycols, polypropylene glycols, or the following general formula [P] is mentioned.

[0087] General formula [P]

In R3O-(A4-O) j4-(A5-O) j5-(A6-O) j6-R4 general-formula [P], although A4, A5, and A6 express the straight chain which is not permuted [a permutation and] or the alkylene group of branching, respectively, they do not become the same [all]. even if R3 and R4 are the same respectively -- you may differ -- a hydrogen atom -- the alkyl group which is not permuted [a permutation or], an aryl group, and an acyl group are expressed,

respectively.

[0088] As each substituent, a hydroxy group, a carboxy group, a sulfonyl group, an alkoxy group, a carbamoyl group, and a sulfamoyl group are raised. As what is used preferably, R4 and R5 are hydrogen atoms, and A4, A5, and A6 are non-permuted things, respectively. Moreover, as most desirable thing, A4, A5, and A6 are -CH₂CH₂- or -CH(CH₃)-CH₂-.

[0089] j4, j5, and j6 express the integer of 0, or 1-500, respectively. However, it is $j4+j5+j6 \geq 5$.

[0090] As a thing desirable at polyalkylene oxide, it is polyethylene oxide, it is the polyethylene glycol (PEG may be called) which has average molecular weight in the range of 10,000-500,000 desirable especially preferably, and average molecular weight is the thing of the range of 50,000-300,000.

[0091] The average molecular weight of the above-mentioned polyalkylene oxide is the molecular weight computed with the hydroxyl value.

[0092] As the above-mentioned polyvinyl pyrrolidones, 100,000 or more molecular weight is 200,000-400,000 desirable especially preferably. As the above-mentioned polyvinyl alcohol, polymerization degree is desirable especially desirable and 300-5,000 are 500-4,000.

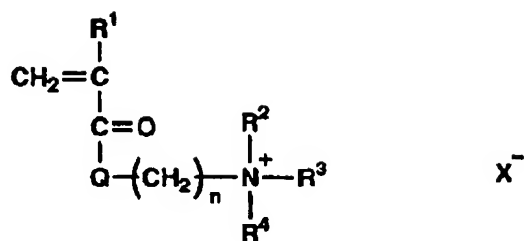
[0093] When the water-soluble cationic polymer other than the latex polymer of this invention is used together, it is desirable from the point of the effectiveness of the further waterproof improvement.

[0094] The water-soluble cationic polymer preferably used by this invention says that a polymer subject indicates cationicity to be in a water solution by water solubility, and the polymer which contains the 1st class, the 2nd class and the 3rd class amino group which are indicated by JP,61-61887,A, 61-63477, JP,5-104848,A, the 5-124329 official report, etc., and quarternary ammonium salt as a typical thing is mentioned. Although anythings can be used and especially the class will not be limited if it is such a water-soluble cationic polymer, the following is illustrated as a water-soluble cationic polymer more preferably used in this invention.

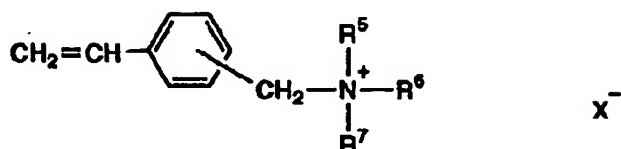
[0095] a) The configuration unit guided from the monomeric unit expressed with poly allylamine b dicyandiamide system condensate c polyethyleneimine d cation denaturation PVAe cation denaturation PVPf epichlorohydrin derivative g amino-group permutation nylon h following general formula [1] The monomer expressed with the polymer j following general formula [3] containing the configuration unit guided from the monomeric unit expressed with the polymer i following general formula [2] to contain The polymer containing the configuration unit guided from the monomeric unit expressed with the polymer k following general formula [4] containing the configuration unit guided from a unit [0096]

[Formula 16]

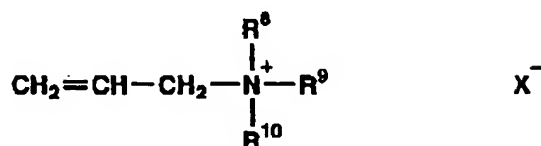
一般式 (1)



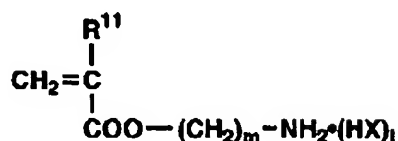
一般式 (2)



一般式 (3)



一般式 (4)



[0097] General formula [In 1]- [4], R1 and R11 express the low-grade alkyl group which is not permuted [a hydrogen atom, a permutation, or], and Q expresses an oxygen atom or -NH-. R2-R10 express respectively the low-grade alkyl group which is not permuted [a permutation or], and even if the same, they may differ. X- expresses halogen ion, a sulfonic-acid anion, an alkyl sulfonic-acid anion, an acetic-acid anion, or an alkyl carboxylic-acid anion. n expresses 2 or 3. X1 is halogen atoms (for example, a chlorine atom, a bromine atom, a fluorine atom, an iodine atom, etc.).

[0098] As a low-grade alkyl group expressed with R1-R11, they are a methyl group or an ethyl group preferably. m is 1 or 2 and l is 0 or 1.

[0099] In this invention, in order to improve a water resisting property and smeariness nature, it is desirable to use a cross linking agent. As a concrete example of a cross linking agent, for example The aldehyde system compound like formaldehyde and glutaraldehyde, Diacetyl, the ketone compound like a KURORU 2,4-pentanedione, a screw (2-chloro ethylurea), 2-hydroxy - Triazine compound, such as 4 and 6-dichloro-1,3,5-triazine, The compound which has a reactant halogen like a U.S. Pat. No. 3,288,775 number publication, A divinyl sulfone, a carbamoyl pyridinium system compound given

in JP,8-50342,A, A compound with the reactant olefin like a U.S. Pat. No. 3,635,718 number publication, N-methylol compound given in a U.S. Pat. No. 2,732,316 number, and the isocyanate like a U.S. Pat. No. 3,103,437 number publication A U.S. Pat. No. 3,017,280 number and the aziridine compounds like this No. 2,983,611 publication The carbodiimide system compounds like a U.S. Pat. No. 3,100,704 number publication The epoxy compound like a U.S. Pat. No. 3,091,537 number publication, and the halogen carboxy aldehydes like mucochloric acid organic cross linking agents, such as a dioxane derivative like dihydroxy dioxane, chromium alum, potash alum, a sulfuric-acid zirconium, and the way -- inorganic cross linking agents, such as acids or its salt, etc. -- it is -- these -- one sort -- or two or more sorts can be combined and it can use.

[0100] as an especially desirable hydrophilic binder -- polyvinyl alcohol -- and -- or when using cation conversion polyvinyl alcohol, it is desirable to use a way acid, its salt, and the hardening agent chosen from an epoxy system hardening agent.

[0101] The hardening agent chosen from a way acid and its salt is the most desirable.

[0102] By this invention, as a way acid or its salt, the oxygen acid which uses a boron atom as a neutral atom, and its salt are shown, and an alt.way acid, a 2 way acid, a meta-way acid, tetraboric acid, a 5 way acid, 8 way acids, and those salts are specifically contained.

[0103] Although the amount of the above-mentioned hardening agent used changes with the class of hydrophilic binder, the class of hardening agent, the class of non-subtlety particle, the ratios to a hydrophilic binder, etc., it is 5-100mg preferably 1-200mg per hydrophilic binder 1g in general.

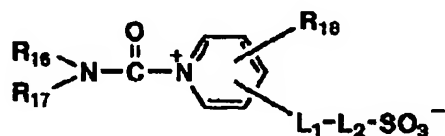
[0104] In this invention, the compound expressed with the following general formula [H] which is this carbamoyl pyridinium system compound has at least one sort of more desirable especially desirable compounds chosen from triazine compound and/or a carbamoyl pyridinium system compound in the above-mentioned cross linking agent. It not only does the effectiveness of this invention so good, but by using the compound expressed with this general formula [H], the glossiness of the print section is improved and print grace improves.

[0105] The compound expressed with a general formula [H] below is explained.

[0106]

[Formula 17]

一般式 [H]



[0107] In a general formula [H], R16 and R17 express an alkyl group and an aryl group respectively, it may join together mutually and R16 and R17 may form a ring. R18 expresses a hydrogen atom and a univalent substituent. L1 expresses single bond and a divalent connection radical. L2 expresses single bond, oxygen atom, and -N(R19)-, and R19 expresses a hydrogen atom, an alkyl group, and an aryl group.

[0108] As an alkyl group of R16 and R17 of a general formula [H], a straight chain, branching, the alkyl groups (for example, a methyl group, an ethyl group, butyl, a cyclohexyl radical, a 2-ethylhexyl radical, dodecyl, etc.) of the annular carbon numbers

1-20, and the aryl groups (for example, a phenyl group, a naphthyl group, etc.) of carbon numbers 6-30 are mentioned.

[0109] R16 and R17 -- a substituent -- you may have -- as the example of the substituent - the shape of a chain of carbon numbers 1-8, and an annular alkyl group (methyl --) [moreover,] Ethyl, i-propyl, butyl, hexyl, cyclo propyl, cyclopentyl, Cyclohexyl, 2-hydroxyethyl, 4-carboxy butyl, 2-methoxy ethyl, Each radical, such as benzyl, phenethyl, 4-carboxy benzyl, and 2-diethylaminoethyl, the alkenyl (each radical, such as vinyl and an acrylic) of carbon numbers 2-8, and the alkoxy group (methoxy --) of carbon numbers 1-8 each radical, such as ethoxy ** propoxy and butoxy one, and a halogen atom (a fluorine --) the amino group (amino --) of halogen atoms, such as chlorine and a bromine, and carbon numbers 0-10 Each radical, such as dimethylamino, diethylamino, and carboxy ethylamino, The ester group of carbon numbers 2-10 (each radical, such as methoxycarbonyl and ethoxycarbonyl), The amide group of carbon numbers 1-10 (each radical, such as acetylamino and a benzamide), the carbamoyl group (carbamoyl and methyl carbamoyl --) of carbon numbers 1-10 each radical, such as ethyl carbamoyl, and the aryl group (phenyl --) of carbon numbers 6-10 Naphthyl, 4-carboxyphenyl, 3-carboxyphenyl, 3, 5-dicarboxy phenyl, Each radical, such as 4-methanesulfon amide phenyl and 4-butane sulfonamide phenyl, the aryloxy group (phenoxy and 4-carboxy phenoxy --) of carbon numbers 6-10 each radical, such as 4-methylphenoxy and naphthoxy one, and the alkylthio group (a methylthio --) of carbon numbers 1-8 each radical, such as ethyl thio and octylthio, and the aryl thio radical (phenylthio --) of carbon numbers 6-10 each radical, such as naphthyl thio, and the acyl group (acetyl and benzoyl --) of carbon numbers 1-10 each radical, such as propanoyl one and pivaloyl, and the sulfonyl group (a methane sulfonyl --) of carbon numbers 1-10 each radical, such as benzenesulphonyl, and the ureido radical (ureido --) of carbon numbers 1-10 each radical, such as methyl ureido, and the urethane group (methoxycarbonylamino --) of carbon numbers 2-10 Each radical, such as ethoxycarbonylamino, a cyano group, hydroxyl, a nitro group and heterocycle residue (5-carboxy benzooxazole and a pyridine --) Heterocycle residue, such as a sulfolane, a furan, a pyrrole, a pyrrolidine, a morpholine, a piperazine, and a pyrimidine, etc. can be mentioned, and they are a hydrogen atom, an alkyl group, an alkoxy group, an ester group, a halogen atom, a cyano group, and hydroxyl preferably.

[0110] R16 and R17 joining together, and forming a ring with a nitrogen atom is also the case where desirable especially a desirable example forms a morpholine ring and a pyrrolidine ring. R18 expresses a hydrogen atom and a substituent, and this substituent has especially a desirable hydrogen atom, although what was mentioned as the above-mentioned aryl group and a substituent permuted by heterocycle is mentioned.

[0111] L1 expresses single bond, and also expresses divalent radicals, such as a divalent radical (for example, paraxylene radical) obtained combining the alkylene group of carbon numbers 1-20, the arylene radicals (for example, a methylene group, ethylene, a propylene radical, etc.) (for example, phenylene group etc.) of carbon numbers 6-20, and them, the acylamino radical (for example, -NHCOCH₂-radical), and a sulfonamide radical (for example, -NHSO₂CH₂-). Things desirable in them are alkylene groups, such as single bond, a methylene group, and ethylene, and the acylamino radical.

[0112] Although L2 expresses single bond, -O-, and -N(R19)- and R19 is a hydrogen atom, the alkyl groups (for example, a methyl group, an ethyl group, benzyl, etc.) of

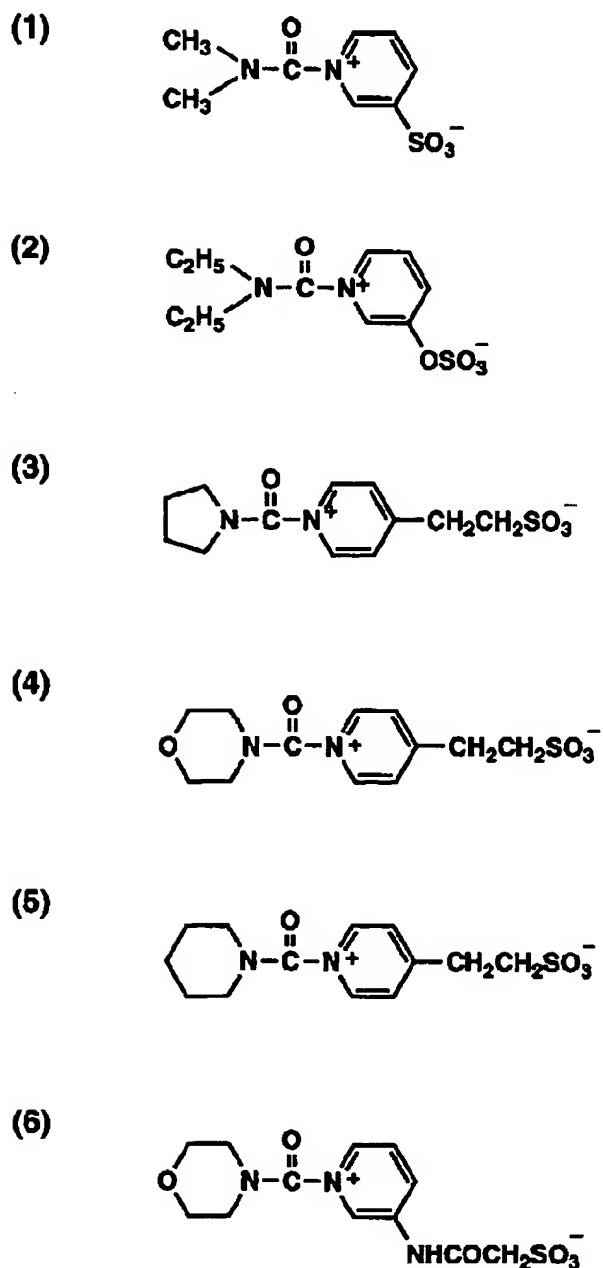
carbon numbers 1-20, the aryl groups (for example, phenyl group etc.) of carbon numbers 6-20, and the alkoxy groups (for example, methoxy group etc.) of carbon numbers 1-20, especially a hydrogen atom is desirable.

[0113] Although the example of a concrete compound of a cross linking agent expressed with the general formula [H] preferably used for this invention below is given to below, this invention is not limited to these.

[0114]

[Formula 18]

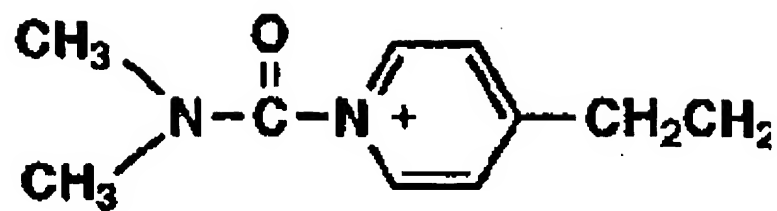
化合物



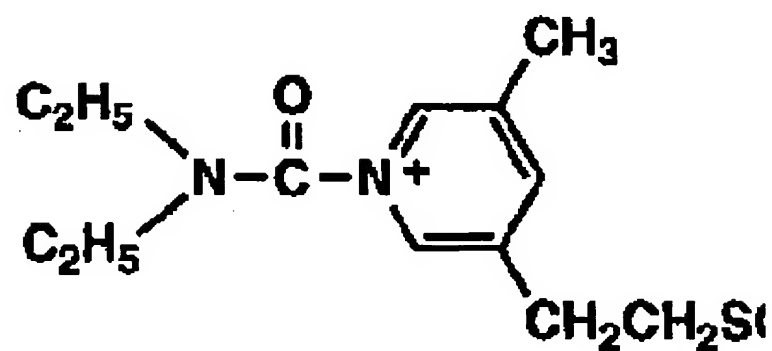
[0115]
[Formula 19]

[0116]
[Formula 20]

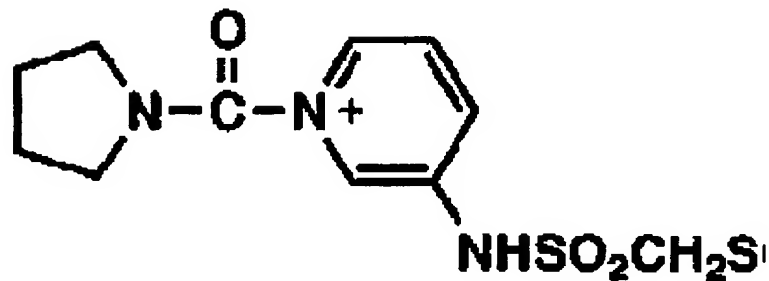
(13)



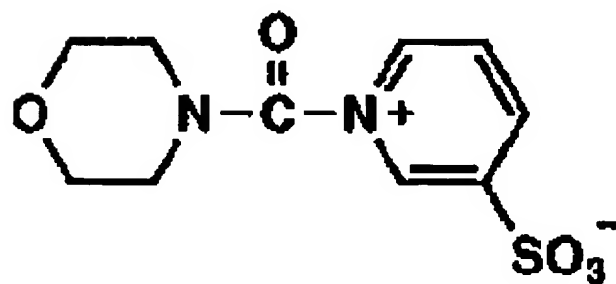
(14)



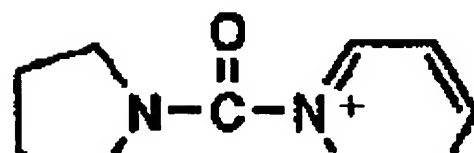
(15)



(16)



(17)



[0117] In an ink absorbing layer, various additives with still better known inorganic pigment besides a water-soluble polymer and a cross linking agent, coloring color, color pigment, ultraviolet ray absorbent, anti-oxidant, dispersant of a pigment, defoaming agent, leveling agent, antiseptics, fluorescent brightener, viscosity stabilizer, pH regulator, etc. can also be added.

[0118] It is desirable to add a surfactant in the range which does not spoil ink absorptivity in order to raise image quality in an ink absorbing layer. The surface active agent used may use together the thing of the class from which which type of an anion system, a cation system, the Nonion system, and a betaine system may be used, and a low-molecular thing or the thing of a macromolecule also differs. It is the surfactant of a fluorine system preferably in these.

[0119] The above-mentioned fluorochemical surfactant For example, a U.S. Pat. No. 2,559,751 number, Said 2,567,011 numbers, said 2,732,398 numbers, said 2,764,602 numbers, Said 2,806,866 numbers, said 2,809,998 numbers, said 2,915,376 numbers, Said 2,915,528 numbers, said 2,918,501 numbers, said 2,934,450 numbers, Said 2,937,098 numbers, said 2,957,031 numbers, said 3,472,894 numbers, Said 3,555,089 numbers, British JP,1,143,927,B, said 1,130,822 numbers, JP,45-37304,B, JP,47-9613,A, 49-134614, 50-117705, 50-117727, 50-121243, 52-41182, 51-12392, British American Institute of Chemists magazine (J. Chem.Soc.) 1950 2789 pages, These the 1957 2574 pages and, 2640 pages, American-institute-of-chemists magazine (J. Amer.Chem.Soc.) 79-volume 2549 pages (1957), It is compoundable by the approach indicated by 12 oil chemistry (J. Japan Oil ChemistsSoc.) 653 pages, organic chemistry meeting magazine (J. Org.Chem.) 30-volume 3524 pages (1965), etc.

[0120] It is a trade name. a certain kind among these fluorochemical surfactants of thing - - Dainippon Ink & Chemicals, Inc. to megger fuck (Megafac) F -- Minnesota mining - and - MANIFAKUCHUA ring company company to Fluorad (Fluorad) FC -- by the trade name MONFU from an imperial chemical industry company -- a roll (Monflor) -- by the trade name from I eye E. I. du Pont de Nemours NEMERASU- and - company company - - Zonyls (Zonyls) -- a trade name -- it is -- moreover, FARUBEKERUE Hoechst A.G. to RIKOBETTO (Licowet) VPF -- it is marketed by the trade name, respectively.

[0121] A mat agent can be used in order to prevent with [which is vomited all over an ink absorbing layer] **.

[0122] A mat agent may be set to a photograph technical field, is known, and can be defined as being the discontinuous particle of inorganic [which can be distributed in a hydrophilic organic colloid binder], or an organic material. As an example of an inorganic mat agent, it is a silver halide particle (iodine atom may be further added slightly as a halogen component with a silver chloride, a silver bromide, etc.), glass, etc. which do not form oxide (for example, a silicon dioxide, titanium oxide, a magnesium oxide, an aluminum oxide, etc.), alkaline earth metal salts (for example, being a sulfate and a carbonate specifically a barium sulfate, a calcium carbonate, magnesium sulfate, a calcium carbonate, etc.), and an image.

[0123] Moreover, as an example of an organic mat agent, they are starch, cellulose ester (for example, cellulose acetate propionate etc.), cellulose ether, synthetic resin (for example, ethyl cellulose etc.), etc. as the example of synthetic resin -- water -- insoluble

or a poorly soluble composition polymer -- it is -- for example, alkyl (meta) acrylate -- Alkoxy alkyl (meta) acrylate, glycidyl (meta) acrylate, Acrylamide, vinyl ester (for example, vinyl acetate), acrylonitrile, (Meta) Independent or combination, such as an olefin, styrene (for example, ethylene etc.), and a benzoguanamine formaldehyde condensate, Or the polymer which uses combination of these, an acrylic acid, a methacrylic acid, alpha, beta-partial saturation dicarboxylic acid, hydroxyalkyl (meta) acrylate, sulfoalkyl (meta) acrylate, a styrene sulfonic acid, etc. as a monomer component can be used.

[0124] In addition, an epoxy resin, nylon, a polycarbonate, phenol resin, a polyvinyl carbazole, a polyvinylidene chloride, etc. can be used.

[0125] The viewpoint of conveyance nature to the weighted mean particle size of these mat agent is 3-20 micrometers, and, as for the AUW in an ink absorbing layer (it is attached and is also called an amount), it is desirable that it is 10 - 100 mg/m², and it is desirable to eliminate beforehand a particle 3 micrometers [or less] and a particle 20 micrometers or more by the classification from the point of coating liquid ammonia quality. Moreover, these mat agent can also be used together.

[0126] As a base material used in this invention, also with a transparent base material, it can respond in activity eye and can use also with an opaque base material.

[0127] As a transparent base material, each well-known thing can use it conventionally, for example, there are films, such as polyester resin, cellulose acetate resin, acrylic resin, polycarbonate resin, polyvinyl chloride resin, polyimide resin, cellophane, and celluloid. The viewpoint of the rigidity of a base material and transparency to polyester resin, especially a polyethylene terephthalate film are desirable in these.

[0128] As an opaque base material, films, such as coated paper, such as non-coated paper, such as paper of fine quality, a report grade paper, supercalender processing paper, a machine-glazed base paper, and tracing paper, art paper, coat paper, a light weight coat paper, fine coated paper, and a cast-coated paper, a plastic film, an opaque film containing a pigment, and a foaming film, resin coat paper, an impregnated paper, a nonwoven fabric, cloth, and these complex can be used.

[0129] As resin of resin coat paper, the resin hardened with polyolefin resin or an electron ray can be used. As polyolefin resin, it is the copolymers which consist or more of two of olefins, such as a homopolymer of olefins, such as low density polyethylene, high density polyethylene, polypropylene, polybutene, and the poly pentene, or ethylene propylene rubber, and such mixture, and the thing of various kinds of consistencies and a melt viscosity characteristic (melt index) can be independently used for them, mixing.

[0130] Although polyethylene is desirable especially as polyolefine which covers a stencil front face and a rear face, and it is mainly the polyethylene (LDPE) of a low consistency, and/or polyethylene (HDPE) of high density, a part of other LLDPE(s), polypropylene, etc. can be used.

[0131] In the resin of resin coat paper, moreover, white pigments, such as titanium oxide, a zinc oxide, talc, and a calcium carbonate, Fatty-acid amides, such as octadecanamide and an arachidic acid amide, zinc stearate, Fatty-acid metal salts, such as calcium stearate, aluminum stearate, and magnesium stearate, Antioxidants, such as IRUGA NOx 1010 and IRUGA NOx 1076, Blue pigments and colors, such as cobalt blue, ultramarine blue, sicilian blue, and a copper phthalocyanine blue, It is desirable to add combining suitably various kinds of additives, such as a pigment of Magentas, such as cobalt violet,

fast violet, and manganese purple, a color, a fluorescent brightener, and an ultraviolet ray absorbent.

[0132] In this etc., the resin coat paper from a viewpoint of glossiness and smooth nature and various films are desirable, and the film of a polyester system is more desirable in polyolefin resin coat paper and various films in resin coat paper from a feeling of a feel, and a high-class feeling.

[0133] As for such resin coat paper, what covered both sides of a stencil with a thickness of 90-200 micrometers (about 50-200g as basis weight) with polyethylene is desirable as desirable usually widely known for color photography. An ink absorptivity layer and rear-face side, 10-50 micrometers, it is 15-40 micrometers preferably [both] in general, and the thickness of a polyethylene enveloping layer is desirable, when that in which 7 - 15 % of the weight contained titanium oxide preferably five to 20% of the weight to polyethylene raises the opacity of a base material to the polyethylene layer by the side of ink absorptivity and high whiteness is attained.

[0134] The thickness of the polyolefine of an ink absorption layer side and a rear face is [above-mentioned] within the limits, and is suitably chosen in consideration of curl in the condition of having prepared the ink absorptivity layer and the back layer.

[0135] Although the paper which especially a limit does not have the stencil which constitutes the resin coat paper used preferably, and is generally used can be used, a smooth stencil which is used for the base material for photographs more preferably is desirable. as the pulp which constitutes a stencil -- natural pulp, playback pulp, a synthetic pulp, etc. -- one sort -- or two or more sorts are mixed and it is used. Additives, such as the sizing compound generally used of paper making, a paper reinforcing agent, a loading material, an antistatic agent, a fluorescent brightener, and a color, are blended with this stencil.

[0136] Furthermore, a surface sizing compound, a surface paper durability agent, the fluorescent brightener, the antistatic agent, the color, the anchoring agent, etc. may be applied to the front face.

[0137] The freshness of the pulp used for paper making has desirable 200-500 cc by convention of CSF, and 30 - 70% has the desirable sum of 24-mesh residue weight % and weight % for 42-mesh ** as which the fiber length after beating is specified to JIS-P - 8207. In addition, as for weight % of the four-mesh residue, it is desirable that it is 20 or less % of the weight.

[0138] The basis weight of a stencil has 30-desirable 250g, and 50-especially its 200g are desirable. The thickness of a stencil has desirable 40-250 micrometers.

[0139] After a paper-making phase or paper making, calender processing of the stencil can be carried out and it can also give the Takahira slippage. A stencil consistency has common 0.7 - 1.2 g/m² (JIS-P -8118). Furthermore, stencil stiffness has 20-desirable 200g on the conditions specified to JIS-P -8143.

[0140] A surface sizing compound may be applied to a stencil front face, and the same sizing compound as the size which can be added among said stencil as a surface sizing compound can be used for it.

[0141] When measured by the hot water extraction method specified by JIS-P -8113, as for pH of a stencil, it is desirable that it is 5-9.

[0142] the above-mentioned polyolefine coat paper can also use the object in which a mat side which performs the so-called mold attachment processing and is acquired with the

usual photographic printing paper, and the silky surface were formed, by this invention, in case melting push appearance also of also using as glossy paper is carried out and it coats polyolefine on a stencil front face.

[0143] Furthermore, as for the above-mentioned polyolefine coat paper base material, it is desirable to have the following properties.

[0144] A lengthwise direction by the reinforcement specified by :JIS-P -8113 in hauling strength ** 2 thru/or 30kg, A lengthwise direction the ** tear reinforcement with desirable a longitudinal direction being 1-20kg by the convention approach by JIS-P -8116 10 thru/or 200g, ** compressibility ≥ 103 kgf/cm² ** surface Beck smoothness with desirable longitudinal direction 20-200g: Although 1500 seconds or more are desirable especially as a glossy surface 200 seconds or more on the conditions specified to JIS-P -8119, in the so-called mold attachment article, you may be less than [this].

[0145] ** Opacity : when it measures by the approach specified to JIS-P -8138, especially 90% or more is desirable 85% or more.

[0146] Since continuation conveyance nature of Taber stiffness by JIS-P -8125 improves [the thing of 1 - 15 g-cm] to the environmental variation of temperature and humidity, generating of the muscle nonuniformity by conveyance nonuniformity decreases and the base material used by this invention serves as high definition more, it is used preferably.

[0147] It is [from / when making it the opacity of an ink absorptivity layer not become high beyond the need by formation of an opening acquires high coloring matter concentration and high visibility] desirable when the sheet for ink jet record of this invention is an opening mold.

[0148] As an approach of forming said ink absorbing layer, the coating approaches usually used, such as the size press method, the roll coater method, the blade coating-machine method, the air knife coating-machine method, the gate roll coater method, the rod bar coating-machine method, the curtain method, the slide hopper method, and the extrusion method, are used.

[0149] As ***** of an ink absorbing layer, 5 - 100 g/m² is desirable, and is 10 - 50 g/m² more preferably.

[0150] Moreover, as for an ink absorbing layer, it is desirable to be prepared at least in one side of a base material, and it may establish it in both sides of a base material.

[0151] Especially as for a desirable thing ink absorptivity layer, an opening is formed of the flocculation of an ultrafine particle and a hydrophilic binder in the ink absorptivity layer of an opening mold.

[0152] The opening formation by the above-mentioned flocculation is the approach of carrying out the object for ** of the flocculation between solid-state particles to a hydrophilic binder at the time of the coating liquid adjustment whose mean diameter contains a hydrophilic binder for solid-state particle about 0.1 micrometers or less, or coat formation, forming a secondary particle or the three-dimensional structure, and creating an opening. The opening formation by this is a desirable method from the high color picture of visibility with it being obtained compared with the approach of using a porosity particle, or the approach of containing the particle particle of the capacity more than equivalent weight in general to a hydrophilic binder, and forming an opening between particles. [the low opacity of ink absorptivity and] [high]

[0153] The above-mentioned swelling mold and an opening mold can be combined and applied. For example, although there is a method which arranges a bloating tendency ink

absorption layer in a lower layer, and arranges an opening mold ink absorptivity layer in the upper layer, or a method which arranges an opening mold ink absorptivity layer in a lower layer, and arranges the ink absorptivity layer of a swelling mold to this reverse at the upper layer, the latter is desirable when an opening mold ink absorptivity layer is said flocculation mold.

[0154] As for the approach of forming the flocculation preferably used by this invention, and forming opening structure into a coat, the primary ultrafine particle in a distributed condition is formed into the water solution which contains a hydrophilic binder preferably via the condition that a point of contact condenses each other in the condition of having been restricted comparatively.

[0155] that such flocculation structure is linear or the condition that what formed floc in the shape of branching was distributed in the water solution -- or the condition of such flocs condensing each other further and taking the three-dimension network structure in a water solution is included.

[0156] Even if it is which case, detailed opening structure can be formed into the formed coat by carrying out spreading desiccation of this water solution on a base material.

[0157] Thus, in general, from the magnitude of a primary particle, the magnitude of the detailed opening in the obtained coat is about several times those magnitude of this, and has the description which is the opening of detailed magnitude.

[0158] It is formed in the water solution which has the approach of being hard to condense a primary particle to each other, carrying out ultralow-volume addition of the hydrophilic polymer which accelerates condensation of a particle in the water solution containing the hydrophilic binder which can exist in stability as an approach of forming such flocculation structure, for example, and forming condensation slightly, or the water-soluble binder which can perform a primary particle front face and weak coupling.

[0159] It is desirable from that the latter approach tends to form the amount of an opening in stability especially in this invention that it is comparatively easy to control, and more amounts of openings being obtained as compared with the amount of the particle to be used, and things and a coat with the still higher glossiness of a coat being obtained.

[0160] When forming an opening by the latter approach, it is desirable from glossiness with higher using a 0.005-0.05-micrometer primary particle in general as a particle size of a primary particle being acquired.

[0161] In this invention, they are a silica, the particle silica of a magnesium silicate or 5-20nm of silicic acid, and the particle silica especially obtained by the gaseous-phase method preferably as a non-subtlety particle used preferably, for example. Although various smectite clay (for example, clay indicated by JP,7-81210,A, the 6-184998 official report, etc.), such as silicate, such as calcium, an aluminum hydroxide, zinc hydroxide, and synthetic hectorite, etc. is mentioned, they are the particle silica whose desirable mean particle diameter anionic in a particle front face is 5-20mm, and the particle silica especially obtained by the gaseous-phase method preferably.

[0162] Moreover, although various, water-soluble well-known polymers are conventionally used preferably as a hydrophilic binder, the average degree of polymerization of especially a desirable thing is about 1500 or more polyvinyl alcohol.

[0163] It is the case where especially a desirable thing uses a particle silica as a primary particle by this invention, and polyvinyl alcohol is used as a hydrophilic binder. In this case, hydrogen bond with weak silanol group of a particle silica front face and hydroxyl

group of vinyl alcohol is performed, and a flocculation object is formed.

[0164] In a weight ratio, the ratios of said hydrophilic binder and said inorganic solid-state particle are 1:15-1:1 in general, and the range of them is 1:10-1:2 preferably.

[0165] The example of the approach is explained below about the case where the coat which contains a flocculation object using polyvinyl alcohol and a particle silica is formed.

[0166] In the polyvinyl alcohol water solution (in general 3 - 15%) which maintained pH at 6-8, and the temperature of about 40 degrees C, it adds gradually, strong-agitating silica particle dispersion liquid (in general 5 - 15%), and an ultrasonic disperser, a high-speed homogenizer, etc. distribute after addition termination. In this case, it is convenient to use the organic solvent of water miscibilities, such as various kinds of surface active agents, a methanol, an acetone, and ethyl acetate, if needed, when preparing uniform coating liquid.

[0167] Subsequently, after adding various kinds of additives, it adjusts to viscosity required for spreading, and the coat which has the above-mentioned opening by applying and drying by the well-known approach on a base material is obtained.

[0168] In order to obtain high voidage, without degrading the brittleness of a coat, as for the opening layer by the above-mentioned flocculation formation, it is desirable that the bridge is constructed over said hydrophilic binder by the above-mentioned cross linking agent.

[0169] The sheet for ink jet record of this invention has especially the remarkably desirable effectiveness of this invention in the ink jet record approach of as [whose amount of the maximum ink is two or more 20 ml/m per sheet one m² for record].

[0170] As for the ink JIETO record approach used for this invention, it is desirable to use the ink JIETO record approach which records water on the sheet for ink jet record of this invention in the ink contained 40% of the weight or more, and the following coloring agent, a solvent object, and the ink JIETO record liquid that consists of other additives are preferably used for this ink. As a coloring agent, water soluble dye, such as direct dye, acid dye, basic dye, reactive dye, or a food dye, etc. is mentioned.

[0171] As a solvent of the ink preferably used for this invention Water and water-soluble, various organic solvents, for example, methyl alcohol, ethyl alcohol, Propyl alcohol, isopropyl alcohol, butyl alcohol, Alkyl alcohols of the carbon numbers 1-4 of sec-butyl alcohol, tert-butyl alcohol, isobutyl alcohol, etc.; Dimethylformamide, Amides, such as dimethylacetamide; Ketones, such as an acetone and diacetone alcohol, or a ketone-alcohol; tetrahydrofuran, Ether, such as dioxane; Polyalkylene glycols; ethylene glycol, such as a polyethylene glycol and a polypropylene glycol, Propylene glycol, a butylene glycol, triethylene glycol, 1, 2, 6-hexane triol, thiodiglycol, hexylene glycol, alkylene groups, such as a diethylene glycol, -- 2-6 alkylene glycol; -- a glycerol -- Ethylene glycol methyl ether, the diethylene-glycol methyl (or ethyl) ether, Pyrrolidones, such as pyrrolidinone, such as low-grade alkyl ether of polyhydric alcohol, such as triethylene glycol and the monomethyl ether, and 2H-pyrrolidinone, a 1-methyl-2-pyrrolidone, and 2-pyrrolidone, are mentioned. Also in the water-soluble organic solvent of these many, the low-grade alkyl ether of polyhydric alcohol, such as polyhydric alcohol, such as a diethylene glycol, the triethylene glycol monomethyl ether, and the triethylene glycol monoethyl ether, and pyrrolidones are desirable.

[0172] Although it is desirable in this invention to use the mixed solvent of water and

said organic solvent from a viewpoint of clogging prevention of an ink head nozzle as for the solvent of ink, at this time, as for the content to the ink of water, it is desirable that it is 40 % of the weight or more, and it is 50 - 90 % of the weight more preferably.

[0173] As an additive to other ink, a pH regulator, a sequestering agent, an antifungal agent, a viscosity controlling agent, a surface tension regulator, a wetting agent, a surfactant, a rust-proofer, etc. are mentioned, for example.

[0174] As mentioned above, although this invention was stated to the detail, it became clear that the unexpected effectiveness that drying is improved by the configuration of this invention in addition to the technical problem which above-mentioned this invention tends to solve is acquired.

[0175]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention concretely, the embodiment of this invention is not limited to these.

[0176] The sample produced in the following examples evaluated by printing in the chamber by which the ** room was made 23 degrees C and 55% using MJ-5000C (Seiko Epson color ink jet printer) and exclusive ink.

[0177] The coating liquid which contains 3 weight sections and acid-treatment gelatin (this ****: 8.5) for the 100 weight sections and a surface active agent FK, and contains [the latex polymer of table 1 publication] 7 weight sections for the 700 weight sections, said compound (1), and a (cross linking agent) was adjusted to one side of the paper of fine quality for example 1 basis-weight 90 g/m² Stockigt-sizing-degree 40 seconds. Next, after having kept the temperature of coating liquid at 40 degrees C, having applied so that it might become desiccation solid content 5 g/m² with a wire bar, after the aqua fortis or a sodium-hydroxide water solution adjusted so that it may be set to pH4.0, and carrying out cold blast desiccation at 15 degrees C for 1 hour, what was saved in the chamber air-conditioned by 35-degree-C60%RH for 24 hours was used as a sample.

[0178] (The assessment approach) The reflection density in the following assessment was measured by densitometer PDA-65 (Konica Corp. make).

[0179] < -- the concentration of beading (assessment of image quality) >B (blue), G (Green) and R (red)80, and 90,100% of three-stage -- things -- from the patch-like (image painted out by homogeneity concentration) image data, the color patch printed on the above-mentioned sample was created, and viewing estimated the rough deposit degree of an image.

[0180]

O : in 80% and 90,100% of patch, although a rough deposit is somewhat accepted in **:90% and 100% of patch with which a rough deposit is not accepted in 80% and 90% of patch although there is no rough deposit and a rough deposit is somewhat accepted in O:100% of outstanding patch, a rough deposit is accepted in x:80% and 90,100% of all patches that a rough deposit accepts to 80% of patch, and are not in it ****.

[0181] <Water resisting property> After measuring the reflection density of the sample which printed the color patch of the maximum-density section of each color of Y (yellow), M (Magenta), C (cyanogen), and BK (black), to 25-degree C distilled water, the concentration of the sample dipped and dried was measured again and the percentage reduction of concentration estimated for 1 hour.

[0182] 700 million luxs after measuring the reflection density of the sample which printed the color patch of the maximum density of a <light-fast> Magenta It measured

again after the exposure for three days in xenon fade meter, and the survival rate (%) of concentration estimated.

[0183] (20, 50 or 70,100%) of four steps of patches were produced from the low concentration section of a <damp-proof> Magenta to the high concentration section, and viewing estimated the change degree of a blot to the sample immediately after printing of the sample saved for three days under the high-humidity environment of 25 degrees C and 80%RH.

[0184]

O O: -- most neither of patches is problematic on practicability, although a blot is somewhat accepted in the patch of O:1 sort with which change is not accepted -- although a blot is somewhat checked by the patch of level O:2 sort, it is satisfactory on practicability -- the patch beyond level *:3 sort some -- although a blot is accepted -- usable level x: -- the patch blurred considerably is accepted. The assessment result more than the level which has a problem practically is shown in a table 1.

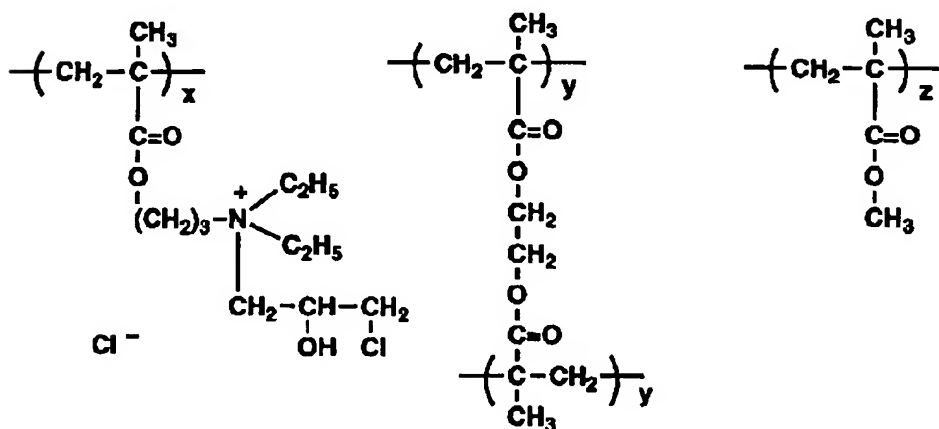
[0185]

[Formula 21]

界面活性剤 F K



比較化合物 P：特開昭57-36692号記載の例示化合物 5)



$$x : y : z = 45 : 4 : 48$$

[0186]

[A table 1]

試料	ラテックスポリマー又はカチオン性ポリマー	ビーディング	耐水性	耐光性残存率 (%)	耐温性	備考
1-1	なし	○	×	50	×	比較
1-2	L-2	◎	◎	71	○	本発明
1-3	L-4	◎	◎	65	○	本発明
1-4	エポミンSP-003 (株) 日本触媒	△	△	10	△	比較
1-5	PAA-HCL-H (日本触媒 (株))	×	×	37	△	比較
1-6	PAS-A-1 (日本触媒 (株))	△	×	28	×	比較
1-7	比較化合物 P	○	○	20	○	比較

[0187] the sheet for ink jet record of the result of a table 1 to this invention -- image quality, a water resisting property, moisture resistance, and lightfastness -- it turns out that good effectiveness is shown also in any.

[0188] It covers with 14% of the weight of the 40-micrometer polyethylene layer which carries out anatase mold titanium-dioxide content in one side of 2175g of examples/, and the stencil of m2 (front-face side). The 35-micrometer polyethylene coat paper which carried out the polyethylene coat for a rear-face side moreover, on the side front of a base material Acid-treatment gelatin (isoelectric point 9.5), a latex polymer (table 2 publication) after performing corona discharge treatment, Nonion denaturation polyvinyl alcohol (EKOMA tee AX: Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd. make), The coating liquid which mixed and dissolved the polyvinyl pyrrolidone (PVP K-90:BASF A.G. make) and said compound (3) (cross linking agent) (it is 1wt% to acid-treatment gelatin) at pure water was created, by the same approach as an example 1, it spreading-dried, and temperature control was carried out and the sample of a publication was created to a table 2. Each obtained sample had the glossiness in which the specular gloss of 60 degrees was excellent with 80% or more.

[0189] the assessment approach <drying> -- the concentration of 80 or 90,100% of blue three-stage -- things -- from the patch-like (image painted out by homogeneity concentration) image data, the patch printed on the above-mentioned sample as a color picture was created, and 500g a pile / signs that applied the load of 2 100cm and ink imprinted to the copy paper 3 hours after was observed for the copy paper in piles after [of a print] 5 minutes.

[0190] The patch of concentration imprints 100 blue%. valuation-basis OO: -- O: imprinted about no patches -- O: which the patch of concentration imprints somewhat 100 blue% -- x which the patch of 100% concentration and 90% concentration of **:blue which the patch of concentration imprints somewhat 90 blue% imprints, and the patch of concentration imprints somewhat 80 blue%: About assessment of others which all patches imprint, it carried out like the example 1. An assessment result is shown in a table 2.

[0191]

[A table 2]

試料	素材付量 (g/m ²)			ラテックスポリマー		ラテックスポリマー重量有率* wt%
	ゼラチン	PVA	PVP	付量 (g/m ²)		
2-1	5	5	1	なし	0	0.0
2-2	5	5	1	L-2	0.02	0.2
2-3	5	5	1	L-2	0.12	1.1
2-4	5	5	1	L-2	0.3	2.7
2-5	4	4	2	L-2	0.5	4.8
2-6	4	4	1.5	L-2	1	9.5
2-7	5	5	1	L-2	2	15.4
2-8	2.5	2.5	1	L-2	5	33.3
2-9	4	3	4	L-2	10	47.6
2-10	15	15	15	L-2	30	40.0
2-11	5	5	1	L-5	1.2	9.8
2-12	5	5	1	L-1	1.2	9.8
2-13	5	5	1	L-13	1.2	9.8
2-14	5	5	1	L-6	1.2	9.8
2-15	5	5	1	L-8	1.2	9.8
2-16	5	5	1	L-17	1.2	9.8
2-17	5	5	1	比較化合物 P	0.3	2.7
2-18	5	5	1	比較化合物 P	4.2	27.6
2-19	4	2	4	L-2	10	56.0

*ゼラチン, PVP, PVA, ラテックスポリマーの総量

[0192] The result of a table shows that the sheet for ink jet record of this invention has the good result also in image quality, a water resisting property, lightfastness, and damp-proof any. Moreover, it turns out that drying improves with **** of a latex polymer, and content.

[0193] The ink absorption layer which consists of the following presentation was applied to the side front on the base material used in the example 3 example 2.

[0194] the value of an addition can be set in the acceptance layer of the sheet for each ink jet record -- the dry weight per two is expressed 1m.

[0195]

Polyvinyl alcohol Gosenol GH-23 (the Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.)

** Table 3 publication Latex polymer (L-6) Table 3 publication Way acid 0.4g Surfactant

FA The sheet for ink jet record obtained 0.02g had glossiness. Moreover, as a result of observing an intercept with an electron microscope, the sample opening structure according [a sample 3-4 - a sample 3-8] to flocculation formation of a particle silica and polyvinyl alcohol was formed.

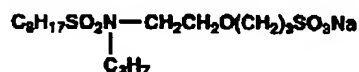
[0196] About assessment, it carried out by the same approach as an example 2 except having changed time amount until it piles up the drying copy paper after a print in 5 minutes - 1 minute.

[0197] The result of assessment is shown in a table 3.

[0198]

[Formula 22]

界面活性剤 FA



[0199]

[A table 3]

試料	ラテックスポリマー (g/m ²)	PVA (g/m ²)	ラテックスポリマー 重量含有率 (wt%)	ビーディング	耐水性	耐光性残存率 (%)	乾燥性	耐湿性
3-1	なし	20	0	×	×	75	×	×
3-2	L-6 2	18	10	△	△	87	△	◎
3-3	L-6 6	14	30	△	○	87	△	◎
3-4	L-6 10	10	50	○	○	88	○	◎
3-5	L-6 14	6	70	◎	○	86	◎	◎
3-6	L-6 18	2	85	◎	◎	86	◎◎	◎
3-7	L-6 19	1	95	◎	◎	86	◎◎	◎
3-8	L-6 19.8	0.2	99	○	○	86	◎	◎
3-9	L-6 20	0	100	△	○	86	◎	◎

[0200] The result of a table 3 shows that the sheet for ink jet record of this invention has the good result also in image quality, a water resisting property, and damp-proof any. Moreover, by controlling the weight content of a latex polymer also shows that drying improves.

[0201] The ink absorption layer which consists of the following presentation was applied to the side front on the base material used in the example 4 example 2.

[0202] the value of an addition can be set in the acceptance layer of the sheet for each ink jet record -- the dry weight per two is expressed 1m.

[0203]

Silica particle Snow tex S (Nissan Chemical Industries make) table 3 publication Latex polymer (L-13) 2.5g Way sand 0.10g Way acid 0.05g Surfactant FA The record form obtained 0.01g had glossiness. Moreover, as a result of observing an intercept with an electron microscope, the opening structure by flocculation formation of a particle silica and polyvinyl alcohol was formed.

[0204] About assessment, it carried out by the same approach as an example 3 except having performed assessment of alphabetic character **** by the approach shown below. A result is shown in a table 4.

[0205] The alphabetic character of <assessment of alphabetic character ****> black was

printed, the alphabetic character grew fat, condition was observed, and alphabetic character grace was evaluated.

[0206] valuation-basis: -- O: -- although some crushing of the **:alphabetic character which is good alphabetic character grace although there is no crushing of an alphabetic character depended for growing fat and crushing of very clear O:alphabetic character depended for growing fat is seen slightly depended for growing fat is seen, the result which is the level which crushing of x:alphabetic character which is the level which is not depended for growing fat is considerably seen, and is inconvenient practically a problem is practically shown in a table 4.

[0207]

[A table 4]

試料	インク受容層構成				ビ-ティンガ
	SiO ₂ (g/m ²)	ラテックスポリマー (g/m ²)	PVA (g/m ²)	フィラー比率* (%)	
4-1	20	なし	5	80	×
4-2	7.5	L-13 2.5	15	40	△
4-3	11.25	L-13 2.5	13.75	55	○
4-4	15	L-13 2.5	7.5	70	◎
4-5	20	L-13 2.5	2.5	90	◎
4-6	21.25	L-13 2.5	1.25	95	◎
4-7	22	L-13 2.5	0.5	98	◎

* [シリカとラテックスポリマーの合計付量(g/m²) / シリカとラテッ

[0208] The result of a table 4 shows that a result with the sheet for ink jet record of this invention good about image quality, a water resisting property, moisture resistance, lightfastness, and drying is obtained. Moreover, by controlling a filler ratio shows that alphabetic character ***** is improvable.

[0209] The ink absorption layer which consists of the following presentation was applied to the side front on the base material used in the example 5 example 2.

[0210] the value of an addition can be set in the acceptance layer of the sheet for each ink jet record -- the dry weight per two is expressed 1m.

[0211]

silica particle AEROSIL380 (product made from Japanese Aerosil) 24g Latex polymer (L-17) 2.5g A water-soluble polymer (table 5 publication) 2.5g Way sand 0.05g Way acid

0.05g Said compound (2) (cross linking agent) 0.02g surface active agent FK The sheet for ink jet record obtained 0.01g had glossiness. Moreover, opening structure was formed as a result of observing an intercept with an electron microscope.

[0212] Assessment was performed by the same approach as an example 4. A result is shown in a table 5.

[0213]

[A table 5]

試料	水溶性ポリマー	ピーニング	耐水性	耐光性 残存率 (%)	乾燥性	耐湿性	文字太り
5-1	*ゼラチン (等電点: pH4.5)	◎	○	85	○	◎	○
5-2	*ゼラチン (等電点: pH7.5)	◎	○	83	◎	◎	◎
5-3	*ゼラチン (等電点: pH9.2)	◎	◎	92	◎	◎◎	◎
5-4	PVP K-90 (BASF社製)	◎	○	90	◎	◎	◎
5-5	ポリエチレン glycol (分子量20000:MA社製)	○	○	75	◎	◎	△
5-6	PVA(重合度3500,ケン化度88%)	◎	◎	84	◎◎	◎	○
5-7	PVA(重合度1500,ケン化度88%)	◎	◎	84	◎	◎	○
5-8	PVA(重合度1000,ケン化度88%)	◎	◎	83	◎	◎	○
5-9	PVA(重合度3000,ケン化度98%)	○	○	81	○	◎	○
5-10	ヒドロキシエチルセルロース	△	○	74	△	△	◎

*: 酸処理ゼラチン

[0214] The result of a table 5 shows that a result with the sheet for ink jet record of this invention good to a water resisting property, moisture resistance, lightfastness, drying, and alphabetic character **** is obtained. If acid-treatment gelatin or PVA is used as a water-soluble polymer, a good result will especially be obtained.

[0215] On the same base material as six to example 6 sample 1 example 2, after performing corona discharge treatment, after carrying out multistory simultaneous spreading of the ink absorbing layer coating liquid of the following presentation with a slide hopper method, it was made to dry, and the sheet sample for ink jet record was created.

[0216] The sample was similarly created for the base material of six to sample 2 sample 6-1 by the approach to paper of fine quality with a thickness of 100 micrometers except *****.

[0217]

<1st layer coating liquid presentation of ink absorbing layer> polyvinyl alcohol (Gosenol GH-23 : (the Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.))

** Ten weight sections Colloidal silica (particle size of 7nm) (AEROSIL380: product made from Japanese Aerosil) The 100 weight sections Latex polymer (L-2) Ten weight sections Fluorescent brightener Ubitex BAC (Ciba-Geigy make) One weight section Boric acid It added to pure water so that it might become solid content concentration 10wt%, and 0.5 weight sections coating liquid was adjusted to pH5.0.

[0218]

<2nd layer coating liquid presentation of ink absorbing layer> polyvinyl alcohol (Gosenol GH-23 : (the Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.))

** Nine weight sections Colloidal silica (particle size of 7nm) (AEROSIL380: product made from Japanese Aerosil) The 100 weight sections Latex polymer (L-2) Ten weight

sections Acid-treatment gelatin (isoelectric point 9.3) It added to pure water so that it might become solid content concentration 13wt%, and 1 weight section coating liquid was adjusted to pH5.0.

[0219]

<3rd layer coating liquid presentation of ink absorbing layer> polyvinyl alcohol (Gosenol GH-23 : (the Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.))

** Five weight sections Colloidal silica (particle size of 7nm) (AEROSIL380: product made from Japanese Aerosil) The 100 weight sections Surfactant FK The 0.1 weight section It added to pure water so that it might become solid content concentration 10wt%, and mat agent (spherical particle of resin of polymethylmethacrylate: mean particle diameter of 13micro m) 0.5 weight section coating liquid was adjusted to pH5.0.

[0220] The amount with desiccation adjusted the amount of coating liquid so that it might become the following value.

[0221]

the 1st layer : 2 g/m² 2nd layer: -- 20 g/m² -- the 3rd layer : About the sample obtained 2 g/m², the same assessment as an example 5 was performed.

[0222] Consequently, the result that the sample 6-1 excelled the sample 6-2 also in which engine performance was brought.

[0223] The remarkable difference was accepted especially about lightfastness, a water resisting property, moisture resistance, and alphabetic character ****.

[0224]

[Effect of the Invention] As the example proved, the sheet for ink jet record by this invention is excellent in image quality, a water resisting property, lightfastness, and moisture resistance, and has further the effectiveness which excelled and was excellent also in drying.